



THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique et chimie des matériaux
Ecole Doctorale Sciences et Technologie

Par
Sébastien LANTENOIS

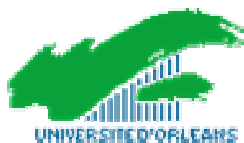
Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C.

Soutenance le 17 décembre 2003, devant le jury composé de :

M. Michel Mudry	Professeur (LME Polytech' Université d'Orléans)	Président de jury
M. Gilles Berger	Chargé de recherches CNRS (LMTG Toulouse)	Rapporteur
M. Bruce Velde	Directeur de recherches (ENS Paris)	Rapporteur
M. Alain Plançon	Professeur (ISTO Université d'Orléans)	Directeur de thèse
M. Alain Baronnet	Professeur (CRMC2 Université d'Aix Marseille 3)	Examineur
M. Michel Jullien	Chercheur (CEA Cadarache)	Examineur

Avant - propos

Ce travail de thèse a fait l'objet d'une collaboration entre L'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), unité mixte de recherche université d'Orléans CNRS, le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT) unité mixte de recherche université Joseph Fourier CNRS, le Laboratoire de modélisation des Transferts Chimiques et Radiochimiques (LTCR) CEA/DEN/SAMRA – Cadarache et l'Institut für Nuclear Entsorgung (INE) FZK Karlsruhe Allemagne.



Remerciements

Pour commencer, merci à Elisabeth Verges de m'avoir accueilli à l'ISTO pendant ces trois années.

J'adresse toute ma gratitude à Alain Plançon, Bruno Lanson, Michel Jullien et Andréas Bauer pour avoir fait naître ce projet.

Alain, merci d'avoir dirigé cette thèse, d'avoir pris le temps de te pencher sur des problématiques parfois éloignées de tes sujets de prédilection et de m'avoir montré ce qu'est la recherche. Pendant ces trois ans, j'ai beaucoup appris.

Bruno, merci d'avoir été présent lorsque j'avais une question ou un petit problème, c'est appréciable d'avoir quelqu'un qui apporte rapidement des solutions. Merci aussi pour la relecture très rigoureuse du manuscrit, je suis heureux qu'il ne ressemble plus maintenant à un « roman... ».

Michel, merci pour les discussions fructueuses que nous avons eues autour de ce microscope parfois récalcitrant. Avec tout le soleil que tu as bien voulu me donner à chacune de mes visites, je comprends mieux maintenant pourquoi tout le monde veut aller dans le sud de la France. Au bout de deux jours, on se sent déjà chez soi.

Andréas, même si Karlsruhe n'a pas le charme de la Provence, une bonne salade de pommes de terre peut valoir une bouillabaisse. Merci de m'avoir ouvert les portes de ton labo, ces sept mois ont été très enrichissants.

Pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à :

- Gilles Berger et Bruce Velde qui ont accepté d'être les rapporteurs ;
- Alain Baronnet qui a bien voulu être examinateur ;
- Michel Mudry, représentant de l'école doctorale, qui est pour moi tout un symbole de ces neuf ans passés à l'université où j'ai beaucoup appris en dehors des salles de cours.

Je tiens à remercier tous les gens qui se sont investis dans ce travail car la recherche est avant tout un travail d'équipe. Alors, merci à tous les membres de l'équipe matériaux-minéraux de l'ISTO qui ont bien voulu me faire partager leurs connaissances. Merci à l'équipe SAMRA-LTCR du CEA, j'ai toujours su que tout ce

que vous aviez était à ma disposition. Un remerciement particulier à P. van Aken pour s'être intéressé à mes petites particules, ce fut un plaisir de collaborer. Merci à toutes les autres personnes qui m'ont donné un coup de main à un moment où j'en avais besoin et parmi eux, merci au personnel technique de toutes les équipes dans lesquelles je suis passé.

Pour terminer, un grand merci à mes deux compères de l'infrarouge et des rayons X, Jean-Michel et Fabrice, avec qui travailler a été un grand plaisir. Toujours fidèles au poste pour passer un échantillon, pour tenter une expérience ou tout simplement pour discuter, vous avez toujours été présents pour moi pendant ces trois ans.

Il y a tous ceux qui ont apporté scientifiquement à ce travail et tous ceux qui m'ont soutenu humainement pendant ces trois ans. Je vous ai croisés pendant quelques semaines ou j'ai partagé plusieurs années avec vous et je ne vous oublierai pas, c'est promis ! Merci à vous : Fabrice, Jean-Michel, Caroline, Rémi, Nathalie, Anne-Sophie, Stephane, Olivier, David, Eric, Murielle, Michel, Claudine, Marie-Claire, Claudia, Kathy, Murielle, Francis....

Enfin, merci à mes parents sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Ils ont cru en moi, m'ont laissé m'épanouir dans le milieu universitaire. Que pouvais-je souhaiter de mieux ?

Maintenant, mon dernier remerciement est pour toi, Aurélia ; toi qui met du bonheur dans ma vie depuis déjà longtemps, toi qui a été présente à mes cotés tous les jours de cette thèse et qui me donne l'envie d'aller voir toujours plus loin ; ce résultat est aussi le tien.

Table des matières

Introduction.....	6
Chapitre I : Matériaux et méthodes.....	11
1.1. Rappel : définition et structure des argiles.....	12
1.1.1 Les argiles 1:1.....	14
a) Les kaolins (dioctaédriques).....	14
b) Les serpentines (trioctaédriques).....	14
1.1.2 Les argiles 2:1.....	16
a) Les smectites (argiles gonflantes).....	16
b) Les illites et les chlorites (argiles non gonflantes).....	17
1.1.3 Les interstratifiés.....	18
1.1.4 Le fer dans les argiles.....	18
a) Les phyllosilicates 1 :1 ferrières.....	19
b) Les phyllosilicates 2:1 ferrières.....	22
1.2. Les échantillons d'argile utilisés.....	24
1.2.1 Les argiles naturelles.....	24
a) Les smectites de la « Clay Minerals Society ».....	24
b) Les autres argiles naturelles.....	24
1.2.2 Les argiles de synthèse.....	29
1.3. Le protocole expérimental de la réaction fer métal/argile.....	32
1.3.1. Le choix des réactifs et des conditions expérimentales.....	33
1.3.2. L'expérience.	37

Chapitre II : Techniques analytiques.....	41
2.1. Diffraction des Rayons X.....	42
2.1.1 Les deux montages.....	42
a) Le montage en réflexion.....	42
b) Le montage en transmission.....	44
2.1.2 Méthode de quantification par étalon interne.....	45
a) Choix de l'étalon.....	45
b) Composition des échantillons.....	46
c) Préparation des mélanges.....	47
2.2. Spectrométrie Infrarouge.....	48
2.2.1 Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	48
2.2.2 Traitement et analyse des échantillons.....	48
a) Préparation en pastille dans KBr.....	48
b) Préparation sous microscope.....	49
c) Acquisition des spectres infrarouge.....	49
2.3. Microscopie électronique.....	50
2.3.1 Microscope Electronique à Balayage.....	50
2.3.2 Microscope Electronique à Transmission.....	50
a) Microscopie électronique à transmission haute résolution (MET HR) et analyse chimique (EDS).....	50
b) Spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).....	51
2.4. Analyse chimique.....	53
2.4.1 Mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction.....	53
2.4.2 Analyse chimique des solutions.....	53
2.4.3 Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) des smectites.....	54

Chapitre III : Détermination des produits de la réaction fer/argile-smectitique, à 80°C, en milieu hydraté.....55

3.1. Mise en évidence des produits de réaction.....57

3.1.1	L'étude de la solution.....	61
3.1.2	Le fer métal.....	63
3.1.3	La smectite résiduelle.....	65
3.1.4	Les oxydes de fer.....	71
3.1.5	La phase gel.....	74
3.1.6	Les phases cristallines néo-formées dans la matrice gel.....	78
3.1.7	Conclusion sur les produits de réaction.....	81

3.2. La phase « phyllosilicate néo-formé ».....82

3.2.1.	Détermination de la phase PNF : phase à 7Å, phase à 14Å ou interstratifié ?.....	82
3.2.2.	Place de la phase 7Å dans la famille des kaolinites-serpentes...90	
3.2.3.	Caractérisation de la phase 7Å.....	93
	a) Phase 7Å issue d'une montmorillonite.....	93
	b) Phase 7Å issue des autres smectites.....	96
3.2.4.	Quelques conclusions sur la phase 7Å.....	102

3.3. Quantification des phases argileuses.....104

3.3.1	Quantification par diffraction des rayons X.....	104
	a) Méthode de l'étalon interne : quantification de la smectite résiduelle.....	104
	b) Quantification par mélanges de la phase argileuse néoformée.....	105
	c) Bilan global de réaction des quatre smectites.....	110
3.3.2	Validation de la méthode de quantification de la smectite résiduelle.....	111
	a. Mesure de Capacité d'Echange Cationique.....	111
	b. Etude en spectrométrie infrarouge.....	113

3.4. Evolution de la réaction globale : destruction de la smectite de départ et néoformation de la phase 7Å.....118

3.4.1. L'étude cinétique.....118

3.4.2. Les paramètres extérieurs : pH , Eh.....122

a. Influence de l'état redox.....122

b. Influence du pH.....125

3.4.3. La réactivité particulière de la montmorillonite.....130

3.4.4. Conclusion sur les paramètres influençant la réaction.....131

Chapitre IV : Influence des paramètres structuraux de la smectite de départ sur la réactivité : vers un contrôle de la réaction par l'argile.....132

4.1. Le fer dans la structure.....134

4.1.1 Les smectites « sans fer ».....135

a. Les smectites naturelles.....135

b. Les argiles de synthèse.....136

4.1.2 La réactivité liée au fer en position tétraédrique : les saponites ferrifères137

4.1.3 Le fer dans les structures dioctaédriques.....141

4.2. Répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites, une étude infrarouge.....142

4.2.1 Etude spectroscopique infrarouge de la zone des elongations OH des smectites.....143

4.2.2 Détermination de la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites étudiées.....144

4.2.3 Conclusion sur la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites.....146

4.3. Rôle de l'espace interfoliaire.....147

4.3.1 Les phyllosilicates non gonflants.....147

4.3.2	L'état d'hydratation des smectites.....	148
4.3.3	L'effet lié au sodium.....	150
4.3.4	L'effet lié au potassium.....	151
4.3.5	Conclusion sur le rôle de l'espace interfoliaire.....	152
Discussion – Conclusion.....		153
5.1.	Une réaction qui dépend du pH.....	156
5.1.1.	Réactivité en milieu acide.....	156
5.1.2.	Réactivité en milieu basique.....	157
5.2.	Réaction fer métal/smectite en milieu basique.....	159
5.2.1.	La destruction des smectites en présence de fer métal.....	159
a)	Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	159
b)	Comparaison avec la réduction des nontronites en milieu organique.....	165
5.2.2.	Nucléation croissance en phase gel.....	166
a)	Différences entre les phases 7Å, en fonction de la smectite de départ.....	167
i.	A partir des smectites à charge tétraédrique (beidellites, nontronites).....	167
ii.	A partir des smectites à charge octaédrique (montmorillonites).....	168
b)	Différences entre les deux différents morphotypes de phases 7Å présentant des rapports fer(II)/fer(III) 50/50 et 20/80.....	171
5.3.	Comparaison avec les systèmes existants.....	173
5.3.1.	Interactions oxydes de fer/argile en milieu naturel.....	173
5.3.2.	Interactions fer métal/matériaux silicatés en milieu naturel.....	174
5.3.3.	Interactions fer métal/smectite dans d'autres conditions expérimentales.....	175
5.4.	Quelques préconisations pour le stockage des déchets nucléaires...	176

Introduction

Introduction.

Le stockage des déchets nucléaires constitue un problème important de notre société. Les déchets produits sont classés en trois catégories : la catégorie A comprend les déchets de faible et moyenne activité ne renfermant que des émetteurs β , γ à vie courte et moyenne (< 30 ans) ; la catégorie B comprend les déchets de faible et moyenne activité renfermant des émetteurs α de longue période ; enfin, la catégorie C comprend les déchets de très haute activité : en grande majorité les combustibles usagés des centrales électriques (la production d'électricité est en France à 80% d'origine nucléaire).

Aujourd'hui en phase de retraitement et de stockage provisoire en piscines (proche des centrales), pour permettre l'évacuation d'une grande partie de la chaleur qu'ils dégagent, les déchets de haute activité sont éventuellement destinés, à moyen terme, à être stockés en formation géologique.

Un grand nombre de travaux sont donc actuellement menés pour proposer et tester des concepts de stockage en mesure d'assurer leur sécurité pendant la durée d'activité radioactive dangereuse pour l'homme et l'environnement. La majeure partie des études porte sur un concept « multi-barrières » (figure 0-1). Les déchets nucléaires, préalablement vitrifiés, sont placés dans des conteneurs et sur-conteneurs métalliques pour constituer un colis. Entre les colis et la roche hôte, une barrière ouvragée est mise en place, souvent composée d'une argile préalablement compactée.

Le laboratoire souterrain français pour l'étude du stockage en couches géologiques profondes est localisé à Bure (à la limite entre la Meuse et la Haute Marne).

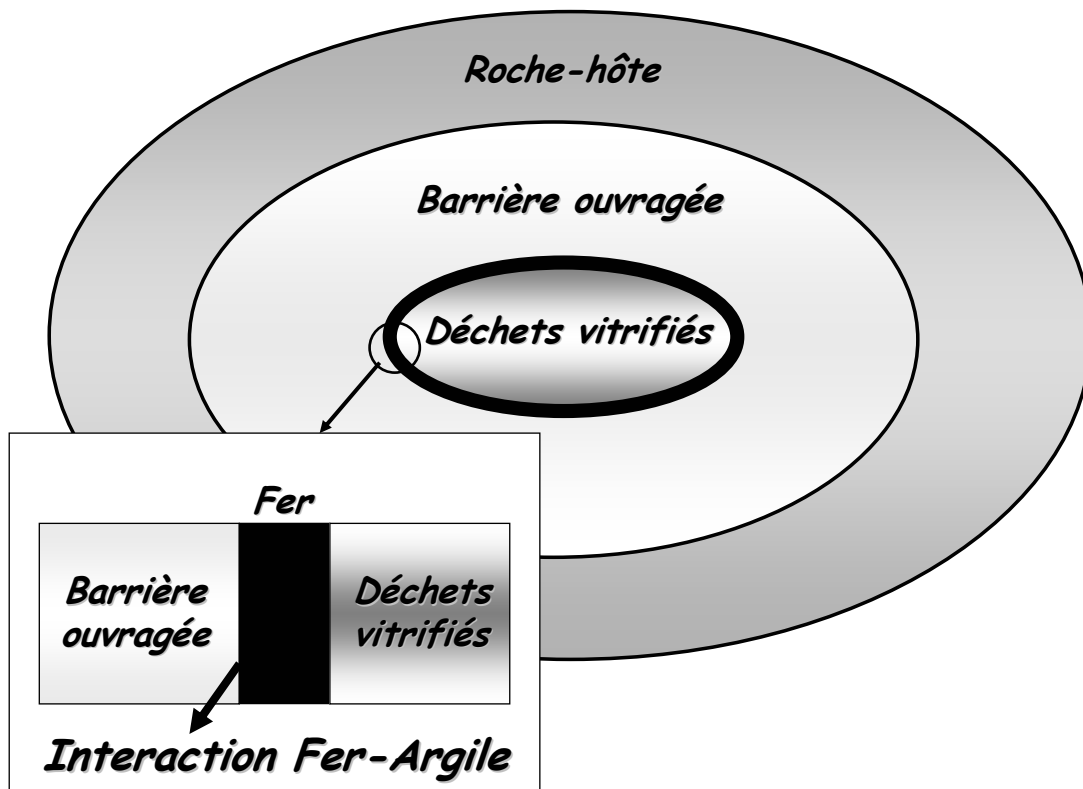


Figure 0-1 : Schéma d'un des dispositifs envisagés pour le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde, concept « multi barrières ».

La barrière ouvragée a deux rôles, bien satisfaits par le choix d'une argile comme constituant :

- limiter la pénétration des eaux de site vers le colis. L'argile favorise cela grâce à ses propriétés de très faible perméabilité (minimisation de la mobilité des eaux dans le système) et à sa capacité à une déformation plastique (le « self-healing » ou l'« auto guérison » de fissures en cas de déformation mécanique permet de maintenir l'intégrité du système). L'introduction d'argile

sous forme compactée entraîne un retard à la réhydratation et donc à la resaturation du site.

- limiter en cas de fuite, la dispersion des produits radioactifs du colis. La plupart des argiles ont en effet des propriétés de sorption et d'absorption cationique et entre autre des cations radioactifs. Parmi les argiles, les smectites ont les propriétés d'absorption cationique les plus importantes.

Les argiles les plus favorables pour servir de barrière ouvragée sont donc celles de la famille des smectites.

Quel problème « fer-argile » y a-t-il dans le cas du stockage des déchets nucléaires ?

Les argiles sont placées en contact de différentes sources de fer dans le système : le fer des surconteneurs entourant les déchets vitrifiés ainsi que le fer utilisé dans les structures du site de stockage. Après l'enfouissement des conteneurs et la fermeture du site de stockage, la désintégration des éléments radioactifs va engendrer une élévation de température et le milieu va progressivement se resaturer en eau ; le fer métallique dans ces conditions n'est pas stable. Cette instabilité est accentuée par les éléments constitutifs de l'argile tels que les protons et le fer(III) structural qui sont des agents corrosifs forts (Papillon *et al.*, 2001).

Cette instabilité peut aboutir à une altération de l'argile s'accompagnant d'une dégradation de ses propriétés de barrière ouvragée.

Les mécanismes de formation et de transformation des argiles en présence d'oxydes et oxyhydroxydes de fer ont été longuement étudiés (par exemple : Brindley, 1951 ; Decarreau, 1983 ; Odin, 1988 ; Hillier, 1991, 1994), ainsi que l'état du fer dans la structure des argiles (par exemple : Badaut *et al.*, 1985 ; Decarreau *et al.*, 1987 ; Gates *et al.*, 2002). A coté de ces interactions fer oxydé/argile, les études sur les interactions fer métal/argile sont très peu nombreuses, car la forme métallique du fer n'est pas un état stable « sur terre ». Les études sur le contact fer métal/argile sont récentes et principalement liées à la problématique du stockage des déchets nucléaires (Habert, 2000 ; Kohler, 2001 ; Guillaume, 2002).

Cette étude ne va donc pas porter sur la corrosion du fer en milieu argileux hydraté, mais sur le rôle éventuel de l'argile dans la corrosion et sur les transformations qu'elle peut subir en retour. Ceci est le préalable à la détermination d'une réaction entre fer métal et argile dans les conditions du stockage des radioéléments (milieu hydraté, compacté, à température modérée, etc.) et à la détermination de l'influence de cette réaction sur les propriétés de rétention de la barrière argileuse de confinement, suite à la possible modification structurale de ses constituants minéraux.

Chapitre I

Matériaux et méthodes

Chapitre I :

Matériaux et méthodes

1.1 Rappel : définition et structure des argiles

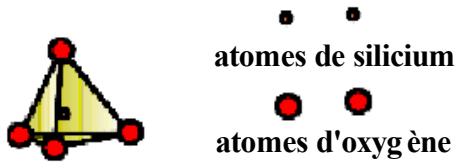
Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets (Bailey, 1988), qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage de une ou deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferriques ou magnésiens (figure1-1).

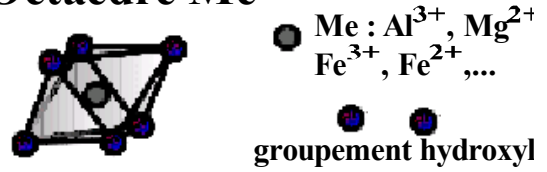
L'assemblage d'une couche de tétraèdres (T) et d'une couche d'octaèdres (O) est un feuillet de type 1:1 ou TO. Un feuillet 2 :1 ou TOT est obtenu par « sandwichage » d'une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres.

La couche octaédrique peut contenir des cations divalents ou trivalents. Un feuillet est dit dioctaédrique si, pour trois sites octaédriques adjacents, deux sont occupés par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} ,....) et un reste vide. Dans un feuillet trioctaédrique, les trois sites sont occupés par des cations bivalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} ,...), l'équilibre électrique étant obtenu pour six charges positives dans trois octaèdres adjacents.

tétraèdre Si



Octaèdre Me



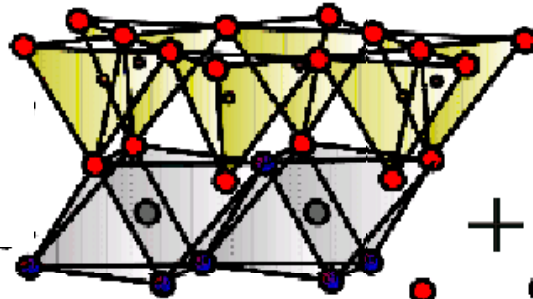
Couche de tétraèdres Si



Couche d'octaèdres Me



+



feuille d'un
phyllosilicate de type 1

+



feuille d'un phyllosilicate
de type 2:1

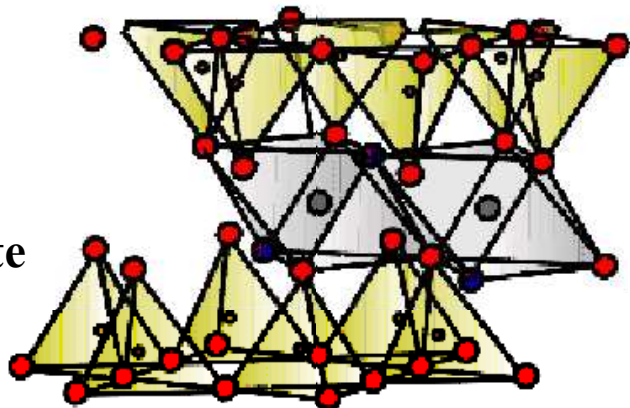


Figure 1-1 : structure idéalisée d'un feuillet d'argile.

1.1.1 Les argiles 1:1.

Les argiles de type 1:1 sont subdivisées en deux familles : les serpentines (trioctaédriques) et les kaolins (dioctaédriques). Les feuillets sont non chargés, il n'y a donc pas de cation interfoliaire et la distance basale (entre feuillets) (d_{001}) est de l'ordre de 7Å (figure 1-2). Ces argiles sont non gonflantes et ont une très faible capacité d'échange cationique (de l'ordre de 5 meq/100g), provenant d'échanges cationiques sur les bords (faces latérales) des feuillets.

a) Les kaolins (dioctaédriques).

La kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est le minéral le plus abondant de la famille. Elle se présente sous forme de plaquettes hexagonales qui peuvent parfois être étirées en lattes. Il existe deux autres polytypes (feuillelet similaire mais mode d'empilement différent de ces feuillets), la nacrite et la dickite, qui sont beaucoup moins abondants. Il n'existe que peu de substitutions dans la structure des feuillets, à part le Fe^{3+} à la place de l' Al^{3+} (Petit, 1990), ce qui limite la variété des minéraux appartenants à la famille.

b) Les serpentines (trioctaédriques).

Le chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et l'antigorite ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) sont les principaux minéraux de cette famille. Un grand nombre de substitutions sont possibles dans la couche octaédrique comme dans la couche tétraédrique : Mg^{2+} par Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , etc ou Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} . Cela explique la grande quantité de minéraux qui composent cette famille : amesite, antigorite, chrysotile, berthierine, greenalite, cronstedtite, lizardite, odinite (di-tri-octaédrique).

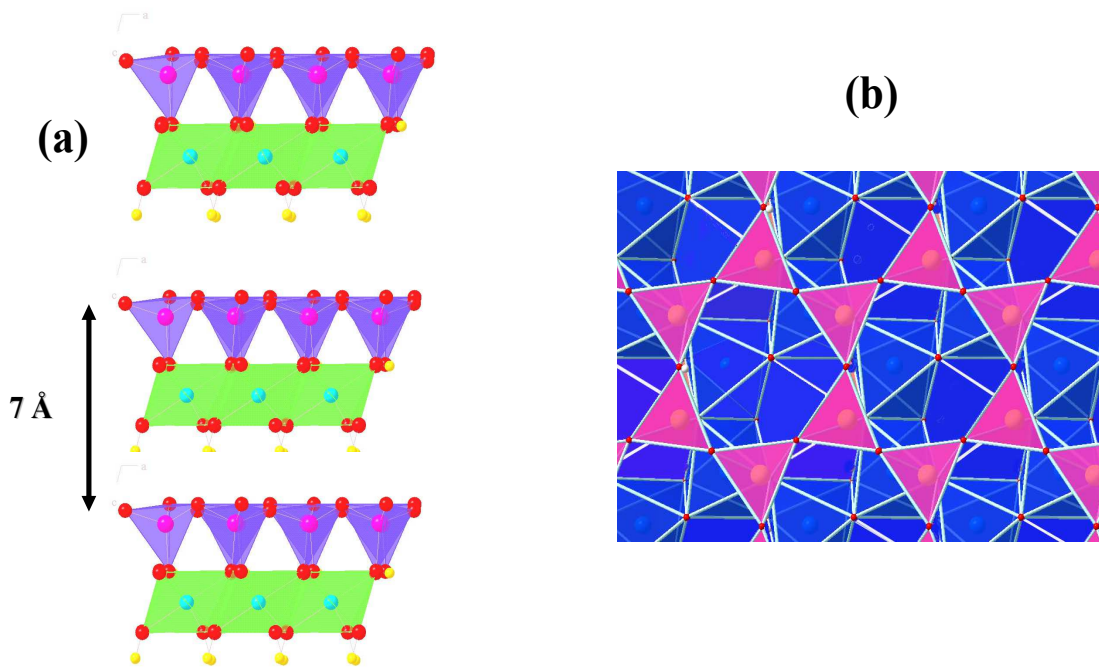


Figure 1-2 : représentation schématique d'une argile de type 1:1 (a) suivant $\vec{c^*}$ soit la perpendiculaire au plan du feuillet, (b) dans le plan (a, b).

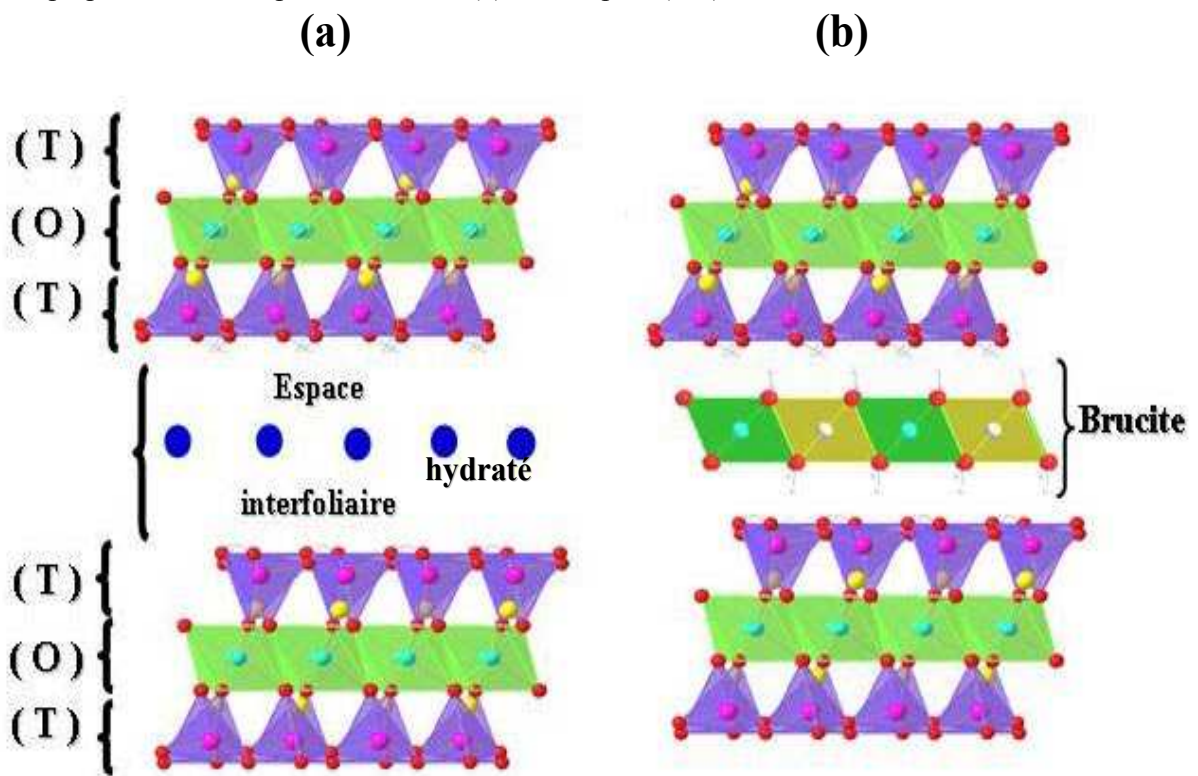


Figure 1-3 : représentation schématique d'une argile de type 2:1 suivant $\vec{c^*}$ (a) smectite, (b) argile type chlorite

1.1.2 Les argiles 2:1.

En absence de substitutions cationiques, les feuillets sont non chargés, les espèces ainsi définies sont le talc pour le pôle trioctaédrique ($\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) et la pyrophyllite pour le pôle dioctaédrique ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), $d(001)$ de l'ordre de 9\AA . Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. L'électroneutralité de la structure est alors assurée par la présence de cations hydratés (smectites) ou non (micas) (Figure 1-3 (a)), ou par la présence de feuillets de type brucite (chlorites) (Figure 1-3 (b)), qui prennent place dans l'espace interfoliaire.

a) Les smectites (argiles gonflantes).

Les smectites sont souvent considérées comme des intermédiaires entre le cristal et l'amorphe. Du fait de leur hydratation, et dépendant du cation interfoliaire, les feuillets peuvent être très éloignés les uns des autres. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel principalement Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} sont échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre de la cavité hexagonale (ou di-trigonale) de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet. Cette sphère d'hydratation peut résulter en la présence de zéro, une ou deux couches d'eau entre les feuillets. La distance basale est ainsi de 10\AA pour K^+ (caractéristique de sa faible hydratation), de 12.5\AA environ pour le Na^+ (une couche d'eau) et de 15\AA environ pour Ca^{2+} (deux couches d'eau).

Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 17\AA environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire.

Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponites avec Mg^{2+} en couche octaédrique, les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques : Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si^{4+} par Al^{3+}), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al^{3+} par Mg^{2+} essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites.

Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique.

b) Les micas et les chlorites (argiles non gonflantes).

Parmi les argiles composées de feuillets 2:1, certaines sont non gonflantes.

Dans certaines argiles, la présence d'une quantité importante de déficits de charges dans le feuillet et donc d'une quantité importante de cations dans l'espace interfoliaire peut entraîner la fermeture des feuillets. Les cations interfoliaires viennent s'encastrent dans la cavité hexagonale de la couche tétraédrique du feuillet : il ne sont plus hydratés et plus échangeables. L'argile devient non gonflante. Dans les micas, les feuillets sont très souvent organisés périodiquement dans la direction perpendiculaire au feuillet.

Dans les chlorites, l'espace interfoliaire est occupé par un feuillet brucitique chargé à la place d'un réseau de cations (figure 1-3 (b)). Les chlorites sont majoritairement magnésiennes tant dans la couche octaédrique du feuillet 2:1 que dans la couche brucitique. Mais beaucoup de substitutions y existent notamment par Fe^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Il existe en particulier des chlorites ferrières (à majorité de Fe^{2+} dans les couches octaédriques et brucitiques).

1.1.3 Les interstratifiés.

En empilant des feuillets de nature différente, il est possible de former une grande variété de minéraux argileux : les interstratifiés. La diversité des feuillets phyllosilicatés existants permet un très grand nombre de combinaisons pour former des interstratifiés. Les minéraux composant cette famille sont donc extrêmement variés.

Certains de ces interstratifiés sont gonflants si ils sont composés d'au moins une phase gonflante type smectite (exemple : interstratifiés chlorite/smectite, kaolinite/smectite, etc.), d'autres sont non gonflants si aucune des phases les composant n'est gonflante (exemple : interstratifiés kaolinite/chlorite).

En plus d'une variabilité du type de feuillets, une notion d'ordre d'empilement entre les différents feuillets participe aussi à la diversité des interstratifiés. Il existe en effet des interstratifiés où les feuillets sont ordonnés, la probabilité de trouver un feuillet A après un feuillet B dans un interstratifié A/B est alors maximum. Dans d'autres interstratifiés, les feuillets sont empilés aléatoirement, on trouve donc aléatoirement un feuillet A ou un feuillet B après un feuillet B dans un interstratifié A/B. Certains interstratifiés ont aussi une tendance forte à la ségrégation des phases, dans ce cas, la probabilité de trouver un feuillet A après un feuillet B dans un interstratifié A/B est assez faible.

1.1.4 Le fer dans les argiles.

Le fer est un des éléments principaux intervenant dans les substitutions cationiques des argiles. Il est présent dans ces structures sous deux états de valence : sous forme ferrique (Fe^{3+}) et sous forme ferreuse (Fe^{2+}). Généralement Fe^{2+} remplace Mg^{2+} dans les trioctaédriques tandis que Fe^{3+} remplace Al^{3+} dans les dioctaédriques, mais les deux états de valence peuvent exister dans les argiles. Le rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) est caractéristique des conditions redox du milieu au moment de la formation de l'argile.

La répartition du fer est essentiellement octaédrique, même si Fe^{3+} remplace parfois Al^{3+} en substitution tétraédrique.

a) Les phyllosilicates 1:1 ferrifères.

Fe^{2+} , très peu abondant dans les phyllosilicates 2:1, est par contre très fréquent dans les phyllosilicates 1:1, ce qui donne une diversité plus grande des pôles ferrifères dans cette famille. Quatre familles ferrifères ont été définies : la greenalite, la berthierine, l'odinite et la cronstedtite. Leur différence de composition chimique est mise en évidence par trois diagrammes ternaires Si-Al-Fe et $\text{Si-R}^{2+}\text{-R}^{3+}$ et $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-R}^{2+}$ (Figure 1-4, 1-5 et 1-6) où ont été positionnées des berthierines naturelles (Toth & Fritz, 1997) ainsi que les pôles purs (cronstedtite, odinite et greenalite). Le premier diagramme (figure 1-4) représente la composition chimique globale Si-Al-Fe, le second la répartition entre cations di et trivalents (figure 1-5) et le troisième la répartition dans la couche octaédrique (figure 1-6).

- La greenalite : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Guggenheim *et al.*, 1982 ; Guggenheim & Bailey, 1989).

Nommée en référence à sa couleur verte, elle contient majoritairement Fe^{2+} (figure 1-4). Non substituée en tétraèdres elle est mixte ferreux/ferrique en octaèdres (figure 1-6), l'équilibre provenant de la coexistence de zones trioctaédriques et dioctaédriques dans la couche octaédrique.

- La berthierine : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

La plus fréquemment décrite des quatre phyllosilicates 1:1 ferrifères, du moins sur Terre, la berthierine a une structure majoritairement trioctaédrique (figure 1-6). Les substitutions octaédriques de Fe^{2+} par Fe^{3+} ou éventuellement Al^{3+} (figure 1-5), compensent un déficit de charges tétraédriques lié aux substitutions Si^{4+} par Al^{3+} . Une corrélation est mise en évidence pour beaucoup de berthierines entre la quantité de Fe^{3+} octaédrique et la quantité d' Al^{3+} tétraédrique (Brindley, 1982).

Les berthierines ont une grande diversité de compositions chimiques (figure 1-4 à 1-6).

- L'odinite : $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+})_{2.5}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

En parallèle à la berthierine pôle trioctaédrique avec du Fe^{2+} , il existe un pôle mixte di-trioctaédrique ne contenant que très peu de Fe^{2+} (figure 1-5): l'odinite (Bailey, 1988).

La substitution principale dans la couche octaédrique est le magnésium, c'est le phyllosilicate ferrique de type 1:1 qui contient le moins de fer. Le déficit de charge tétraédrique est compensé par un excès de cations dans la couche octaédrique.

L'odinite est souvent considérée comme le précurseur des chlorites ferriques.

- La cronstedtite : $(\text{Fe}^{2+}_2 \text{Fe}^{3+})(\text{Si} \text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$

Minéral le plus ferrique de la famille (figure 1-4) : la cronstedtite (Deer, 1963) est trioctaédrique, un Fe^{2+} sur trois étant substitué par un Fe^{3+} ; la neutralité du feuillet est assurée par la substitution d'un silicium sur deux par un Fe^{3+} (figure 1-6). A l'état naturel, la cronstedtite est souvent très bien cristallisée et étudiée pour sa diversité de groupes d'espace (Hybler *et al.*, 2000). Elle est très fréquemment décrite dans les météorites (Zolensky & McSween, 1988 ; Tomeoka *et al.*, 1989 ; etc.).

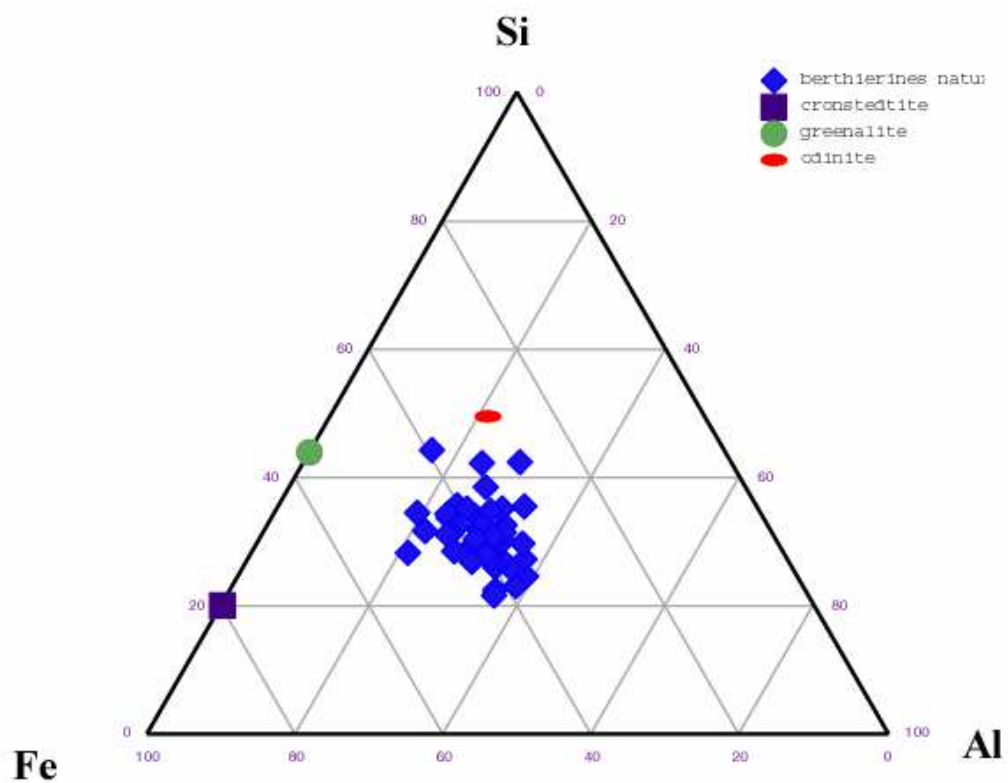


Figure 1-4 : diagramme ternaire Si,Al,Fe de la composition chimique des phyllosilicates ferrières 1:1.

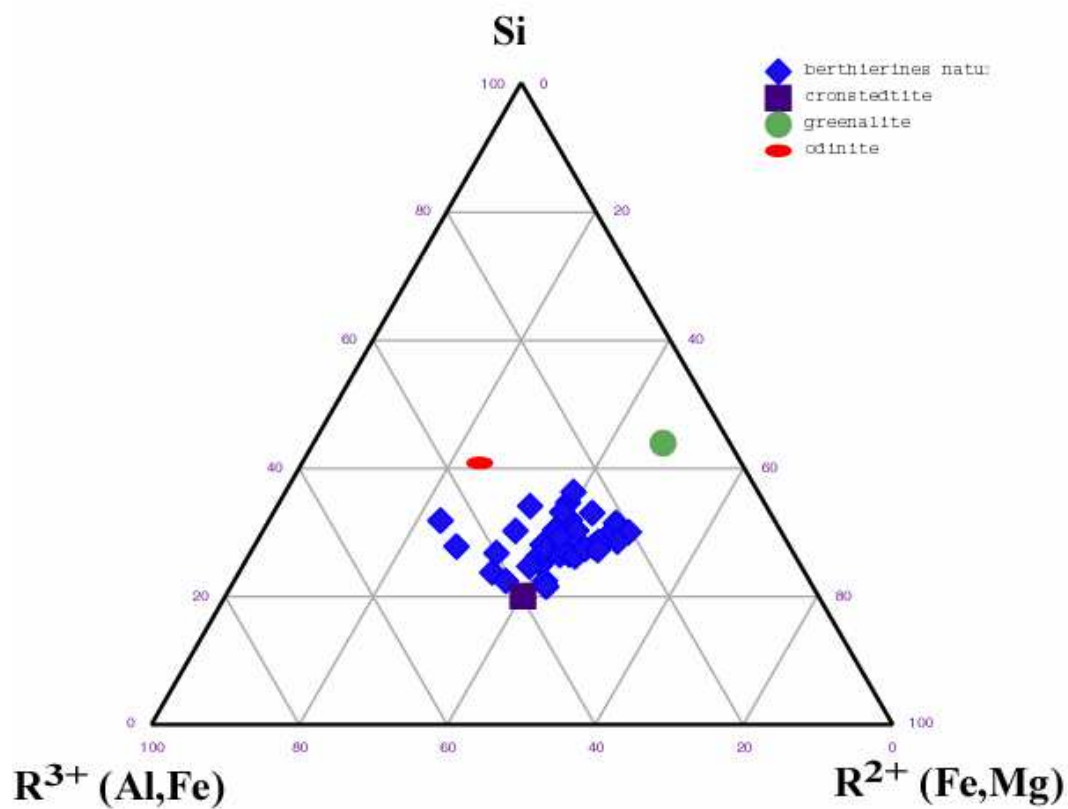


Figure 1-5 : diagramme ternaire Si, R^{3+} (Al,Fe), R^{2+} (Fe,Mg) de la composition chimique des phyllosilicates ferrières 1:1.

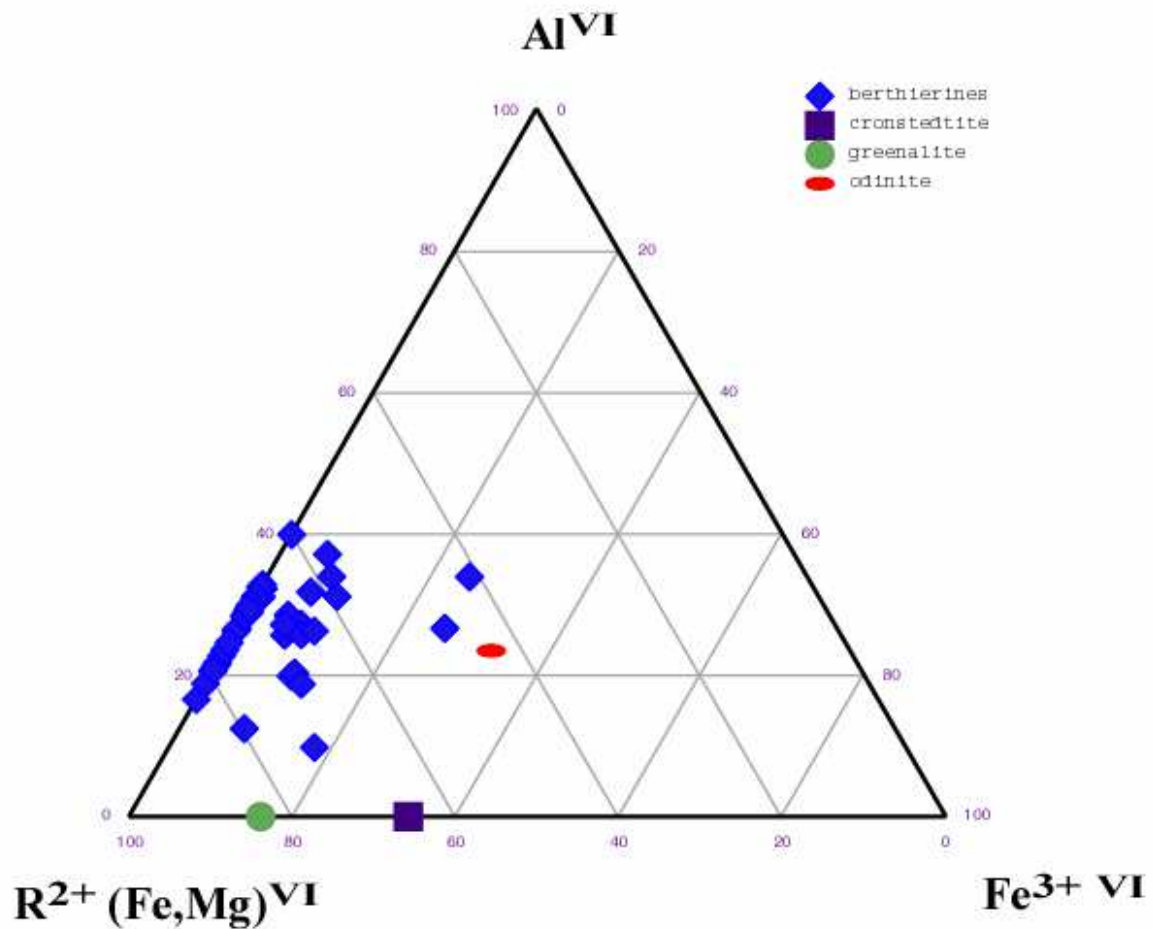


Figure 1-6 : diagramme ternaire Al,Fe³⁺,R²⁺(Fe,Mg) de la répartition des cations dans la couche octaédrique des phyllosilicates ferrifères 1:1.

b) Les phyllosilicates 2:1 ferrifères.

▪ Les smectites :

Dans les smectites, le fer est essentiellement dans l'état Fe³⁺ et se substitue à Al³⁺. La substitution dans les smectites trioctaédriques est majoritairement tétraédrique alors que dans les dioctaédriques, la substitution est essentiellement octaédrique.

Le pôle ferrifère di-octaédrique est la nontronite (Ca_{0.5},Na)_{0.3} (Fe³⁺)₂ (Si,Al)₄ O₁₀(OH)₂, nH₂O. Il n'existe pas de pôle ferrifère trioctaédrique.

Les nontronites présentent majoritairement des substitutions tétraédriques et peuvent donc être répertoriées comme des beidellites. Pour des questions d'encombrement stérique lié à l'absence de substitution tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) et à la taille plus importante du Fe^{3+} par rapport à Al^{3+} dans la cavité octaédrique, les montmorillonites sont souvent peu substituées en fer. Il n'existe pas de pôle ferrifère de type montmorillonite.

- Les chlorites :

Le rapport ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$) octaédrique varie dans les chlorites de 0 à 0.9 (Shirozu, 1960 ; Bailey, 1962). Le pôle ferrifère est la chamosite (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+})₅Al (Si_3Al) $\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$, avec par exemple pour la chamosite de Tazawa (Japon) : ($\text{Fe}_{2.0}$ $\text{Mg}_{0.8}$ $\text{Al}_{0.2}$) ($\text{Si}_{2.7}$ $\text{Al}_{1.3}$) O_{10}OH_2 ($\text{Fe}_{1.4}$ $\text{Mg}_{0.5}$ $\text{Al}_{1.1}$) $(\text{OH})_6$ (Shirozu & Bailey, 1965)

- Les micas :

Le pôle ferrifère des micas dioctaédriques est la glauconite $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

1.2 Les échantillons d'argile utilisés.

Tous les échantillons d'argiles apparaissant lors de cette étude sont décrits dans ce paragraphe. Leurs origines sont diverses. La plupart des échantillons sont distribués par une banque d'échantillons internationale, celle de la « Clay Mineral Society », qui propose pour la plupart d'entre eux une formule chimique moyenne, les natures et proportions de minéraux associés, etc. D'autres échantillons naturels ont été utilisés pour la spécificité de certaines de leurs caractéristiques. Certaines argiles enfin ont été synthétisées lorsqu'elles n'existaient pas dans la nature.

1.2.1 Les argiles naturelles.

a) Les smectites de la « Clay Mineral Society » .

Toutes les informations sur ces argiles (chimie, géologie, références) sont disponibles sur internet : <http://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/> .

Les informations utiles pour cette étude sont placées dans le tableau 1-1.

b) Les autres argiles naturelles.

Un certain nombre d'autres échantillons ont été utilisés lors de cette étude : leur spécificité en faisait des argiles intéressantes :

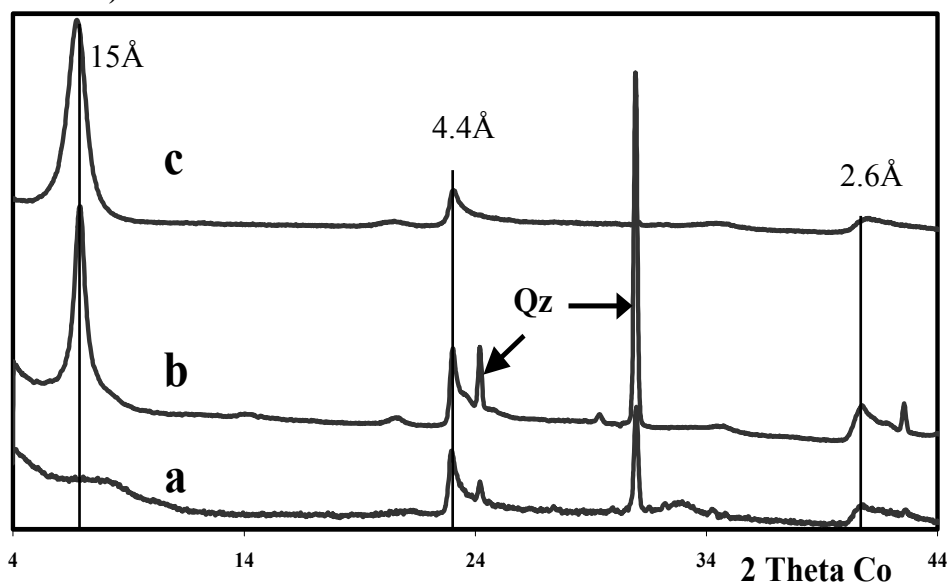
- **La nontronite de Garfield (Garfield)** : c'est une des nontronites les plus courantes. La référence utilisée pour la composition chimique est donnée par Manceau *et al.*, (2000).

Formule structurale: $(\text{Na}_{0.11}\text{Ca}_{0.35})[\text{Fe}^{(\text{III})}_{3.64}\text{Al}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}][\text{Si}_{7.22}\text{Al}_{0.78}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Diagramme de diffraction (Figure 1-8 (a)).

Argiles	Formule structurale	Charge octaédrique	charge tétraédrique	charge interfoliaire	Diagramme de diffraction
SWy-2 : <u>Montmorillonite du Wyoming :</u>	(Ca _{0.12} Na _{0.32} K _{0.05}) [Al _{3.01} Fe ^(III) _{0.41} Mg _{0.54} Ti _{0.02}] [Si _{7.98} Al _{0.02}] O ₂₀ (OH) ₄	-0.53	-0.02	0.55	Figure 1-7 (a)
SbId : <u>Beidellite de l'Idaho :</u>	(Na _{0.18} K _{0.02} Ca _{0.26}) [Al _{3.56} Fe ^(III) _{0.21} Mg _{0.09} Ti _{0.07}] [Si _{7.53} Al _{0.47}] O ₂₀ (OH) ₄	-0.23	-0.47	0.72	Figure 1-7 (b)
SAz-1 : <u>Montmorillonite de l'Arizona :</u>	(Ca _{0.39} Na _{0.36} K _{0.02}) [Al _{2.71} Mg _{1.11} Fe ^(III) _{0.12} Ti _{0.03}] [Si _{8.00}] O ₂₀ (OH) ₄	-1.08	0.00	1.08	Figure 1-7 (c)
KGa-2 : <u>Kaolinite de Georgie :</u>	(K _{0.02}) [Al _{3.69} Fe(III) _{0.08} Fe(II) _{0.02} Ti _{0.16}] [Si _{4.00}] O ₁₀ (OH) ₈	-0.03	0.00	0.02	Figure 1-7 (d)
SWa-1 : <u>Smectite ferrifère de Washington :</u>	(Mg _{0.18} Ca _{0.36} K _{0.01}) [Al _{0.61} Fe ^(III) _{3.08} Mg _{0.24} Ti _{0.07}] [Si _{7.09} Al _{0.91}] O ₂₀ (OH) ₄	-0.18	-0.91	1.09	Figure 1-7 (f)
SapCa-2 : <u>Saponite de Californie :</u>	(Ca _{1.14} Na _{0.79} K _{0.07}) [Mg _{6.00}] [Si _{7.19} Al _{0.74} Fe ^(III) _{0.07}] O ₂₀ (OH) ₄	-0.00	-0.81	-0.79	Figure 1-7 (e)

Tableau 1-1 : formule chimique (par maille) et répartition des charges (en unités électroniques) des argiles de la « Clay mineral society ».

Intensité
(unité arbitraire)



Intensité (u-a)

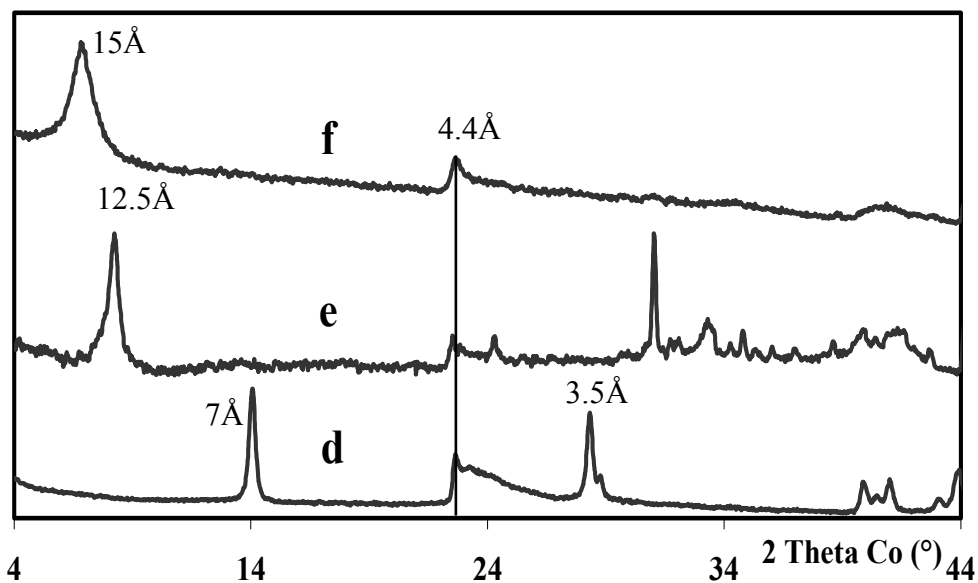


Figure 1-7 : diagrammes de DRX en transmission $\text{Co}\alpha$ des argiles de référence de la société américaine de minéralogie (a) SWy-2, (b) SbId, (c) Saz-1, (d) KGa-2, (e) SapCa-2, (f) SWa-1 ; Qz représente le quartz présent dans certaines argiles comme minéral accessoire.

- **La beidellite de Drayton (Drayton)** : beidellite en provenance d'Australie (fournie par W. Gates), intéressante pour sa quantité de fer octaédrique proche de un atome par maille. La fraction argileuse de l'échantillon a été extraite en écartant les grosses impuretés visibles à l'oeil. La formule chimique a été déterminée par analyse EDS en microscopie électronique à transmission. La formule a été ajustée en déterminant la quantité de Mg en interfoliaire par échange cationique au NiCl_2 (Lantenois, 2000) et dosage des cations échangés.

Formule structurale : $(\text{Ca}_{0.24} \text{Mg}_{0.25}) [\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.94} \text{Al}_{2.22} \text{Mg}_{0.88}] [\text{Si}_{7.38} \text{Al}_{0.62}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Diagramme de diffraction (Figure 1-8 (b)) : aucune impureté n'est visible par DRX.

- **La beidellite CP4** : en provenance des Etats-Unis (fournie par W. Gates), (Post & Noble, 1993 ; Post *et al.*, 1997). La formule chimique a été déterminée comme pour la Drayton par EDS-MET. En microscopie, on distingue assez bien deux populations de particules de smectite : une pour laquelle les feuillets « s'enroulent », et une pour laquelle les feuillets restent « plats » (Figure 1-9 (a)). Les compositions chimiques sont identiques à l'exception du potassium présent dans l'espace interfoliaire des smectites « à plat » ; les particules qui s'enroulent ne contiennent pratiquement pas de potassium.

Formule structurale :

Particules à plat : $(\text{Ca}_{0.26} \text{K}_{0.14}) [\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.62} \text{Al}_{3.38}] [\text{Si}_{7.16} \text{Al}_{0.84}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Particules enroulées : $(\text{Ca}_{0.28} \text{K}_{0.04}) [\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.52} \text{Al}_{3.54}] [\text{Si}_{7.16} \text{Al}_{0.84}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Diagramme de diffraction : (figure 1-8 (c)).

Les principales impuretés observées sont le quartz (Figure 1-8 (c)) et la kaolinite (Figure 1-9 (b)).

- **La montmorillonite Orduartikli (Ordu)** : smectite d'origine turque (fournie par M. Jullien)

Formule structurale : $(\text{Ca}_{0.4} \text{Na}_{0.24} \text{K}_{0.02} \text{Mg}_{0.16}) [\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.36} \text{Al}_{2.62} \text{Mg}_{1.04}] [\text{Si}_{7.90} \text{Al}_{0.10}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$ déterminée par analyse EDS en MET (Kohler, 2001).

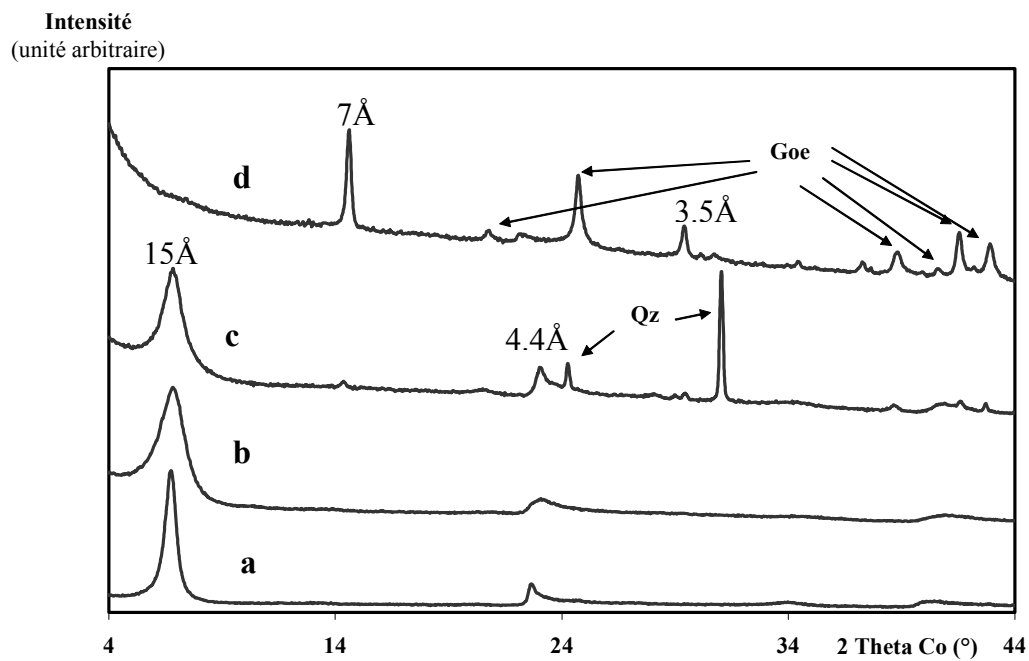


Figure 1-8 : diagrammes de DRX en transmission des argiles : (a) nontronite de Garfield, (b) beidellite Drayton, (c) beidellite Cp4, (d) berthierine naturelle. Les impuretés sont notées : Qz pour le quartz et Goe pour la goethite.

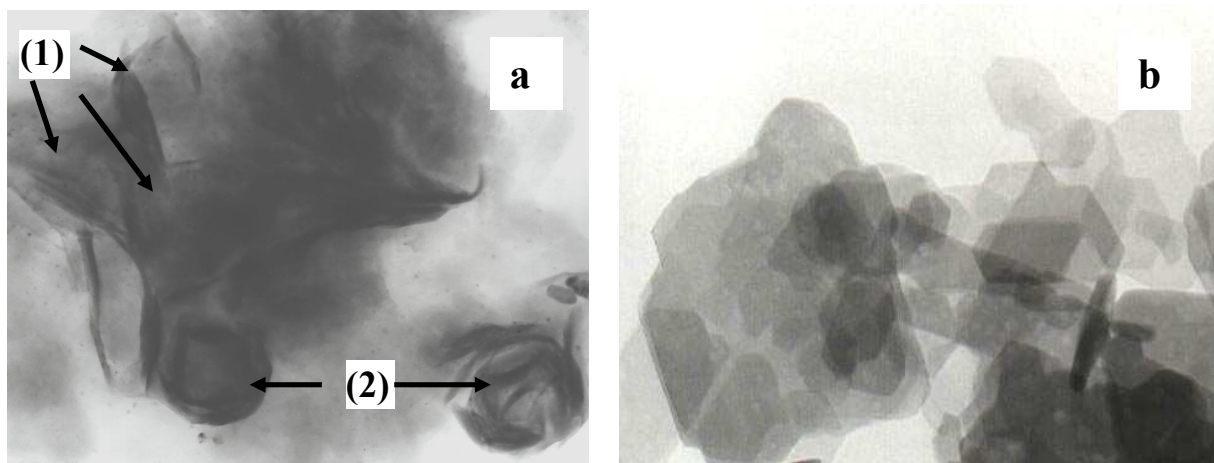


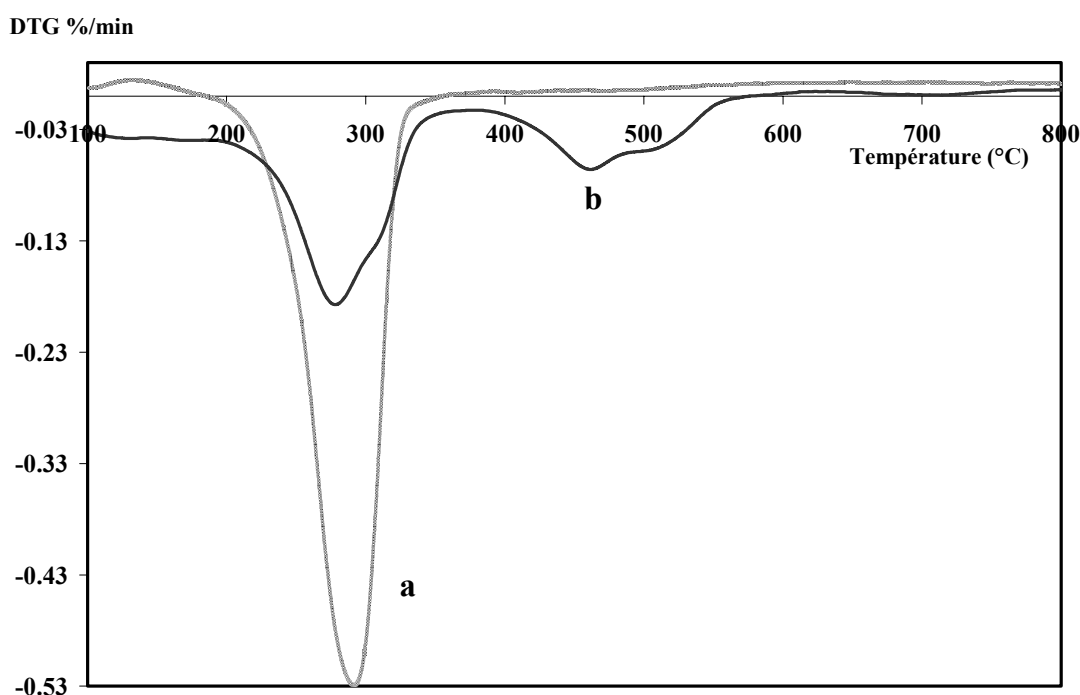
Figure 1-9 : images de l'argile CP4 par microscopie électronique à transmission : (a) deux types de feuillets à plat (1) et enroulés (2), (b) particules de kaolinite.

- **Une berthierine anglaise** : (fournie par A. Bauer) L'échantillon est composé essentiellement de berthierine et de goethite. La composition chimique de la berthierine a été déterminée en EDS-MET :

Formule structurale : $[\text{Al}_{1.32} \text{Fe(II)}_{4.08} \text{Mg}_{0.54}] [\text{Si}_{2.80} \text{Al}_{1.20}] \text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

La majorité des berthierines étant composées uniquement de fer ferreux, le fer a été considéré dans la formule comme étant uniquement ferreux. La quantité de goethite a été déterminée par ATG (Figure 1-10). Le pourcentage de goethite dans l'échantillon est de $(22 \pm 5)\%$.

Diagramme de diffraction (Figure 1-8 (d)).



Détermination de la quantité de goethite dans la berthierine : perte de masse d'une goethite pure : $(9.7 \pm 0.7) \%$ de sa masse totale entre 220°C et 320°C. Pour la berthierine : la perte est de $(2.1 \pm 0.3)\%$ de la masse totale de l'échantillon entre 220°C et 320°C. La quantité de goethite contenue dans l'échantillon de berthierine est de $(22 \pm 5) \%$.

Figure 1-10 : détermination du pourcentage d'impureté de la berthierine naturelle par analyse thermo-gravimétrique par comparaison entre (a) une goethite pure et (b) l'échantillon de berthierine.

1.2.2 Les argiles de synthèse.

Trouver à l'état naturel une smectite sans fer est impossible car le fer est omniprésent lors de la genèse des minéraux. Pour être certain de disposer d'échantillons sans trace de fer, la solution a donc été de les synthétiser en laboratoire. La palette d'échantillons synthétisables avec une bonne qualité (au moins 90% d'argile dans le produit final) est malheureusement assez limitée. Pour les smectites, la synthèse des saponites (Grandjean & Robert, 1997) est de loin la mieux maîtrisée. La qualité de l'argile obtenue est telle qu'en DRX, on ne constate pas la présence de minéraux accessoires (Figure 1-11). Les beidellites et montmorillonites auraient été très intéressantes pour notre étude mais les synthèses faites à basse température (Grauby, 1993) ne donnent qu'une faible quantité d'argile par rapport aux minéraux associés. La synthèse à plus haute température n'a pas été envisageable avec le matériel disponible au laboratoire durant cette étude.

Les seules argiles de synthèse étudiées ici sont donc des saponites : une sans fer et deux autres avec fer.

Protocole expérimental :

Obtention d'un gel :

Les composés utilisés pour réaliser la synthèse sont des gels. La méthode choisie est proche de celle d'Hamilton et Henderson (1968). Les précurseurs utilisés sont : Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et le TEOS (Tétraéthyle orthosilicate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) comme source de silice.

Les nitrates solides sont d'abord transformés en solutions concentrées afin d'éviter les problèmes de stœchiométrie liés à l'hydratation inconstante des nitrates solides. Les solutions sont ensuite titrées par gravimétrie.

Les proportions de solutions (nitrates plus TEOS) et de solides (carbonates) sont déterminées pour obtenir un gel ayant la composition de la phase argileuse souhaitée.

Dans un becher, les solutions de nitrates et le carbonate de sodium sont successivement ajoutées. Le carbonate de sodium a préalablement été séché à l'étuve.

Une agitation est effectuée jusqu'à dissolution des carbonates (par l'excès d'acidité des nitrates). Le volume de la solution est ensuite doublé par ajout d'éthanol : solvant commun de la solution de nitrates et du TEOS. Le TEOS est donc mélangé en ajoutant de l'ammoniaque par petites quantités afin d'obtenir la précipitation du gel par hydrolyse. Après l'obtention du précipité dans le becher, 10 ml d'ammoniaque sont ajoutés.

Dans la dernière étape, le becher est placé sur plaque chauffante (80°C), puis monté en température progressivement pour éliminer l'ammoniaque (200°C) et la matière organique. Vers 600°C, les nitrates se décomposent pour former des oxydes (vapeurs rousses de NO₂). Une fois toutes les vapeurs nitreuses dégagées, le chauffage est arrêté. Pour terminer, le gel est broyé finement.

Synthèse hydrothermale des saponites :

La synthèse des saponites s'effectue à partir du gel synthétisé comme ci-dessus et d'eau distillée, dans une capsule d'argent en autoclave « à joint froid ». L'autoclave de type « Morey » est composé d'un corps métallique en acier inoxydable fermé par un piston avec un joint de cuivre pour assurer l'étanchéité. Il est placé dans un four à la température désirée. Pour la synthèse des saponites, les conditions de synthèse sont : 400°C, 1Kbar. La température étant imposée par le four, c'est la quantité d'eau introduite dans la capsule qui détermine la pression. Connaissant le volume fixe de l'intérieur de l'autoclave et de celui des produits introduits, il est possible, grâce au diagramme PVT de l'eau, de définir le coefficient de remplissage pour obtenir 1 Kbar à 400°C.

La synthèse dure environ quatre semaines.

Pour les synthèses ferriques, la fugacité d'oxygène doit être contrôlée. Pour les saponites, le fer est ferrique au départ dans le gel et il est souhaité qu'il reste à l'état ferrique dans la phase synthétisée. Le type d'autoclave en inox utilisé permettant de maintenir un milieu oxydant, le fer contenu dans le gel ne change pas de valence au cours de la réaction. La fugacité d'hydrogène imposée par le corps de l'autoclave en acier inox permet au fer de se maintenir dans le domaine de stabilité de l'hématite.

La réussite de la synthèse est vérifiée par DRX où des minéraux accessoires sont très rarement visibles.

Phases argileuses synthétisées :

Trois saponites ont été synthétisées :

- Sapo-Al12, sans fer, avec une charge de 1.2 électrons par maille, de formule structurale : $(\text{Na}_{1.20})[\text{Mg}_{6.00}][\text{Si}_{6.80}\text{Al}_{1.20}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.
- SapoFe12, sans aluminium (remplacé par du fer ferrique), formule structurale : $(\text{Na}_{1.20})[\text{Mg}_{6.00}][\text{Si}_{6.80}\text{Fe}^{3+}_{1.20}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.
- SapoFe08, intermédiaire entre les deux précédentes, formule structurale : $(\text{Na}_{1.20})[\text{Mg}_{6.00}][\text{Si}_{6.80}\text{Al}_{0.40}\text{Fe}^{3+}_{0.80}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.

Le fer(III) des saponites n'est pas localisé dans les octaèdres comme c'est le cas pour une grande partie des argiles, mais dans les tétraèdres. La structure trioctaédrique lui impose logiquement cette place. Il est néanmoins possible qu'une petite partie du fer soit située dans la couche octaédrique.

La figure 1-11 rassemble les diagrammes de diffraction X de ces différentes phases.

Intensité (U-A)

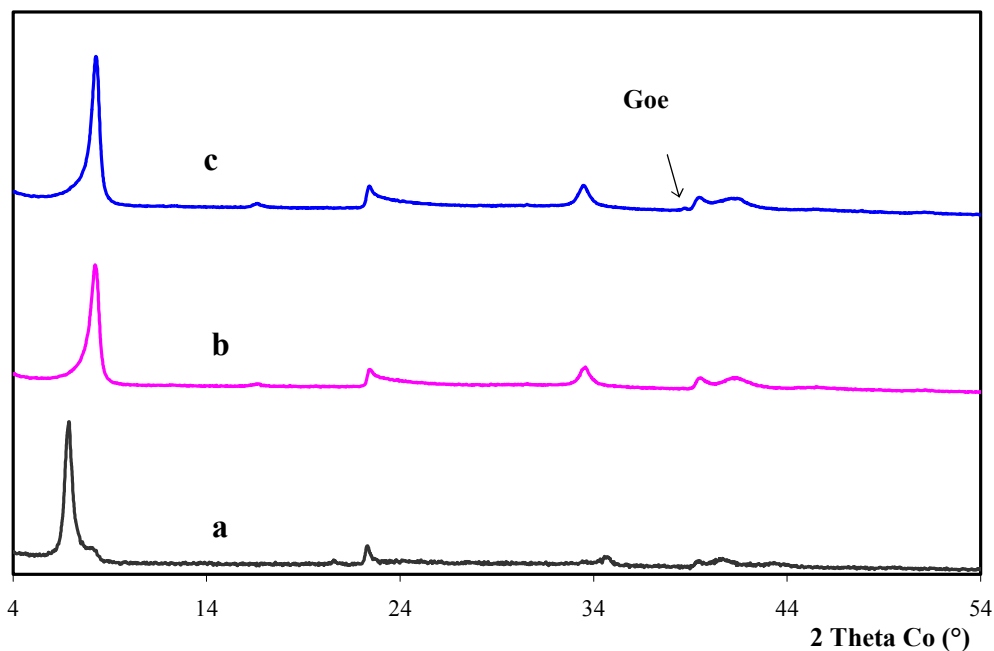


Figure 1-11 : diagrammes de DRX en transmission des saponites de synthèse : (a) SapoAl12, (b) SapoFe08, (c) SapoFe12. Goe représente une trace de goethite.

1.3. Le protocole expérimental de la réaction fer métal/argile.

L'objectif fondamental du présent travail a été de tenter de tirer des conclusions fiables sur l'évolution au cours du temps d'une barrière de confinement d'un stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes. Les contraintes expérimentales sont alors globalement imposées :

- garder un milieu hydraté et à basse température, la réaction devant intervenir lors de la réhydratation de la zone de stockage, soit à une température inférieure à 100°C ;
- maintenir un potentiel redox globalement réducteur, les conditions de stockage imposant un milieu très vite réducteur. En effet, dans les conditions de stockage le système est dans un premier temps oxydant, ce phénomène est dû à l'état de l'argile qui a été mise en contact avec l'air durant tout son traitement ; dans un second temps il devient réducteur, changement lié au caractère réducteur du fer métal et des eaux de sites (Habert, 2000).

Trois études antérieures sur les interactions fer métal/argiles, apparaissent dans la littérature avec des conditions expérimentales variées (tableau 1-2). Les argiles choisies pour ces expériences sont des argiles susceptibles de servir de barrière ouvragée dans un éventuel stockage. Les conditions expérimentales étudiées sont très variées (température entre 25°C et 300°C, rapport fer métal/argile de 0.03 à 0.33, ajouts d'oxydes de fer ou de différents sels dans la solution,...).

Ces trois séries d'expériences ont montré qu'une réaction incluant l'argile avait lieu en présence de fer métal et milieu hydraté.

Les conditions expérimentales choisies pour notre étude ont pour but de caractériser les phases argileuses néoformées et d'identifier le rôle de l'argile de

départ dans la réaction. Elles se démarquent de celles choisies dans les trois autres études par le choix des réactifs et des conditions expérimentales.

	Habert (2000)	Kohler (2001)	Guillaume (2002)
Argile utilisée	FoCa7 et Orduartikli	Kaolinite BT et mélange kaolinite BT30% et Orduartikli 70%	MX80
Fer	Métal poudre 10 μ m	Métal poudre 10 μ m	Métal poudre 10 μ m + magnétite + plaque de fer
Solution	eau MilliQ + 10 ⁻² mol.l ⁻¹ de NaClO ₄ ou 10 ⁻² mol.l ⁻¹ de CaCl ₂	eau MilliQ	eau MilliQ + 2 10 ⁻² mol.l ⁻¹ de NaCl et 0.38 10 ⁻² mol.l ⁻¹ de CaCl ₂
Rapport fer/argile (en masse)	De 0.03 à 0.33	De 0.056 à 0.28	0.10
Rapport solution /argile (en masse)	17	14	10
Température (°C)	25, 80, 150, 200	80	300
Conditions de préparation des échantillons	Air ambiant, eau dégazée	Air ambiant	Eau dégazée

Tableau 1-2 : synthèse des différents protocoles expérimentaux déjà utilisés pour les interactions fer métal/argile.

1.3.1. Le choix des réactifs et des conditions expérimentales.

- Le choix des argiles :

Dans les argiles naturelles, des minéraux accessoires en quantité sont associés aux phyllosilicates. Par exemple, l'argile FoCa (Habert, 2000) pouvant potentiellement servir de barrière ouvragée et utilisée dans l'expérience de STRIPA (Latrille *et al.*, 2001) est composée majoritairement d'une phase smectite mais contient aussi : de la

kaolinite (pour 30% en masse), un matériau interstratifié smectite/kaolinite, du quartz, de la goethite, de la calcite (Lantenois, 2000). La FoCa est donc une argile multiphasée, elle n'a donc pas été choisie comme argile dans notre étude car il aurait été très difficile de différencier le rôle de chacun de ses composants dans le processus réactionnel (Kohler, 2001).

Dans un premier temps, les échantillons sélectionnés ont été quatre échantillons de référence, bien caractérisés, ne contenant qu'une phase argileuse et très peu de minéraux accessoires. Ils couvrent la gamme des smectites : une montmorillonite (dioctaédrique, charge octaédrique), une beidellite (dioctaédrique, charge tétraédrique), une nontronite (dioctaédrique, charge tétraédrique, couche octaédrique ferrique) et une saponite (trioctaédrique).

Afin de ne pas modifier le comportement des argiles, toutes ont été utilisées dans leur état naturel (hormis un léger broyage). Cependant, le rôle du cation de l'espace interfoliaire ayant été abordé dans cette étude, certains échantillons ont aussi été étudiés après échanges cationiques : sodium, calcium, magnésium et potassium. Le protocole expérimental d'échange cationique est développé par Lantenois (2000) (annexe : 1). Les échantillons ont été conservés après échange, dans le même état que l'échantillon brut (pas de séparation des impuretés et pas de sélection de la fraction inférieure à 2 μ m) afin de pouvoir comparer au mieux les échantillons.

- Le fer :

Le fer métal a été introduit en grande quantité (les deux tiers de la phase solide en masse) dans le système pour maintenir un caractère réducteur tout au long de la réaction et sous forme de poudre (taille des particules : 10 μ m maximum, produit Merck) pour augmenter au maximum les surfaces de contact.

- L'eau :

Afin de simplifier le système et de pouvoir étudier les cations qui éventuellement migreraient vers la solution, l'eau utilisée a été de l'eau déminéralisée (Milli Q). La comparaison a été faite avec une eau de source (eau « Cristalline » provenant

d'Orléans La Source, pH 7.5, calcium 71 mg/L, magnésium 5.5 mg/L, sodium 11.2 mg/l, potassium 3.2 mg/L, Hydrogénocarbonates 250mg/L, chlorures 20mg/L) pour vérifier que les réactions étaient identiques. La variation du pH de départ peut être différente en fonction de l'eau utilisée. Le pH de l'eau de source varie entre 7 et 8.5 alors que l'eau Milli Q est à 6. Il serait donc possible d'avoir un pH inférieur à 7 avec l'eau Milli Q, ce qui n'est pas possible avec les eaux de source. Mais en règle générale, l'argile tamponne le pH à des valeurs supérieures à 7.

- Le rapport solide/solution :

Le rapport solide/solution a été choisi pour favoriser les échanges. Une étude préalable a été menée pour un gramme d'argile et deux grammes de fer et une quantité de solution variant entre 10 mL et 1000mL. La même réaction est observée dans tous les cas. A faible rapport solide/solution, il arrive que l'échantillon soit sec après un mois, une petite évaporation de la solution ayant lieu durant la réaction. Une dilution élevée pose des problèmes d'encombrement, n'améliore pas les échanges et risque potentiellement de diminuer les contacts entre le fer métal et l'argile donc d'augmenter les temps de réaction. Pour trois grammes de solide, 25mL d'eau sont nécessaires pour obtenir une solution qu'il sera possible de prélever à la fin de la réaction et d'analyser (prise de pH et Eh ainsi que suivi de l'évolution des cations en solution). La taille classique des réacteurs est de 120ml, l'objectif étant de disposer d'une quantité d'échantillon suffisante (phase solide) pour tenter de séparer les différentes phases (afin de mieux les caractériser). Le volume d'eau choisi pour 3g d'échantillon a été de 50 ml.

- Le rapport fer/argile :

Le fer doit être en quantité importante pour maintenir le milieu réducteur ; étant détruit en partie lors de la réaction, il a été mis en excès. Le rapport fer métal/argile a été de 2 pour 1, ce qui est beaucoup plus important que pour les trois études menées précédemment (tableau 1-2).

- La température :

La réhydratation des sites de stockage est prévue à une température inférieure à 100°C, ce qui fixe une limite supérieure de température. La température a été établie à 80°C ; ce qui correspond à la température utilisée par Habert (2000) et Kohler (2001) et est éloigné des conditions de Guillaume (2002) pour qui la température était fixée à 300°C.

- L'état redox :

En cas de réaction entre le fer métal et l'argile, l'état redox du système va imposer l'état de valence du fer, celui-ci ayant deux états de valence en solution (fer(II) et fer(III)). En fonction de cet état de valence, les produits de réaction pourront être différents.

Le milieu a été fixé comme réducteur par la quantité de fer métal présent dans la réaction. L'influence de la présence d'oxygène dans le système sur le potentiel redox de la solution a été étudiée, deux protocoles expérimentaux ont donc été mis en place, l'un « oxygène » et l'autre « anoxique » (voir paragraphe 1-3-2).

1.3.2. L'expérience.

- La préparation des échantillons :

Les réacteurs sont des pots en téflon d'une contenance de 120mL. Tous les réacteurs sont nettoyés à l'HCl puis longuement rincés. Ils sont remplis d'eau et mis à l'étuve à 80°C pendant une nuit afin d'éliminer les protons résiduels potentiellement adsorbés. Le pH est contrôlé, le réacteur est ensuite séché.

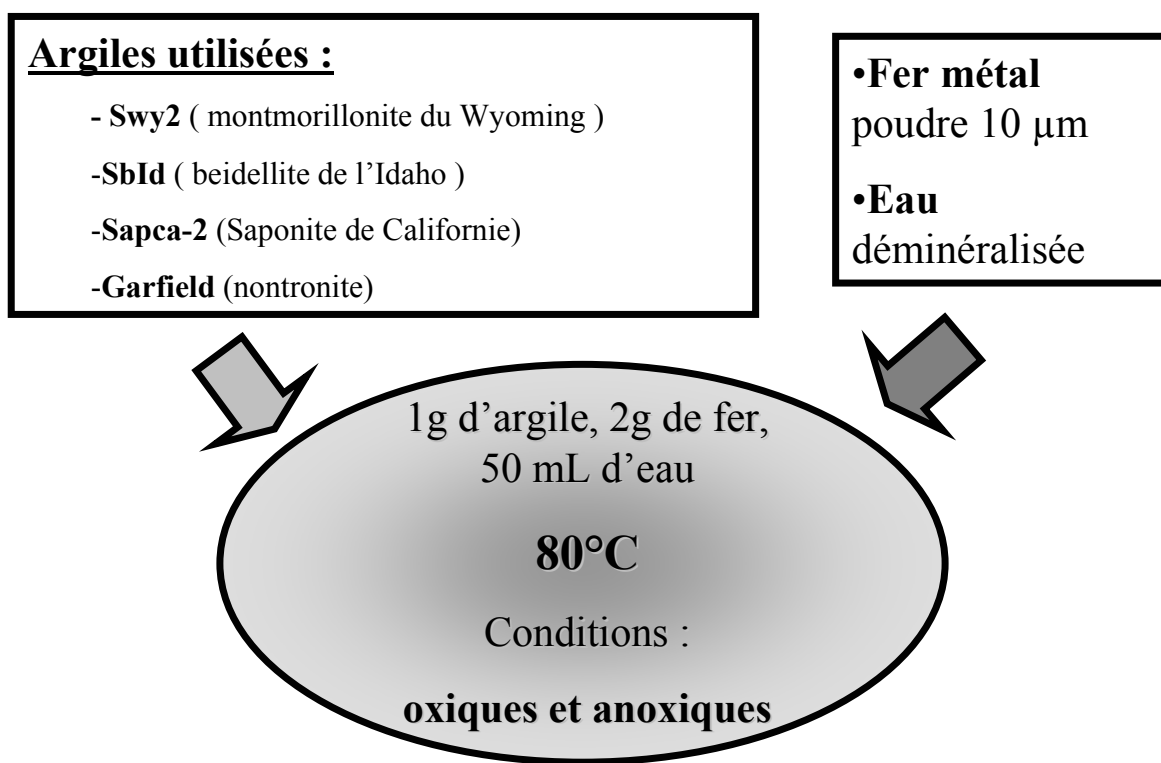


Figure 1-12 : expériences (suivies au cours du temps)

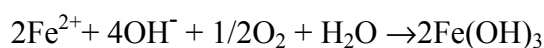
- Le protocole expérimental en conditions « oxiques » :

Un gramme d'argile est pesé ainsi que deux grammes de fer métal en poudre (précision de la pesée : 10^{-3} g). Les deux poudres sont mélangées puis l'eau est ajoutée (50mL) dans le réacteur (figure 1-13 (a)). Le réacteur est fermé, agité manuellement pendant une minute puis placé à l'étuve à $(80 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Ils sont secoués pendant une minute ceci une fois par semaine. La réaction est étudiée au cours du temps (de quinze jours à deux ans).

- Le protocole expérimental en conditions « anoxiques » :

Dans le protocole expérimental proposé ci-dessus, l'état du système est oxique (il contient de l'oxygène au départ) et risque de le rester, car le réacteur en téflon est poreux à l'oxygène qui peut y entrer comme à l'hydrogène qui peut en sortir. Au vu de la quantité de fer apporté dans le système, il est probable que le fer soit l'élément qui va contrôler l'état redox du système, mais ce n'est pas une certitude. En parallèle à la série précédente d'expériences appelées « oxiques », une autre série a été mise en place pour essayer de maintenir un système privé d'oxygène, ce sont les expériences dites « anoxiques ».

Le protocole expérimental est modifié pour empêcher l'entrée d'oxygène dans le système par un système de barrières (Figure 1-13 (b)). Les expériences sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon . Les réacteurs sont placés dans des conteneurs plus grands qui contiennent aussi du sulfate de fer, du fer métal et de l'eau. L'oxygène qui va traverser le conteneur y sera piégé et ne pénétrera pas le réacteur. Ce piégeage de l'oxygène se fait selon les réactions (Aogaki, 1999) :



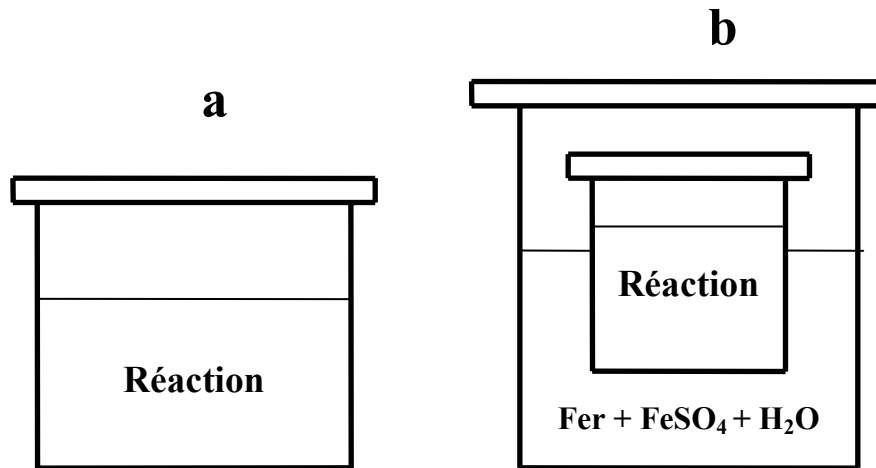


Figure 1-13 : expériences : (a) en milieu « oxydant », (b) en milieu « réducteur ».

Les échantillons sont pesés (fer et argile) puis rentrés dans la boîte à gants (O_2 inférieur à 10ppm). L'eau déminéralisée (utilisée pour la réaction et pour la barrière anti O_2) dégazée sous argon pendant deux heures, le fer métal et le $FeSO_4$ servant pour le piégeage sont placés dans la boîte à gants pendant vingt-quatre heures pour être équilibrés avec son atmosphère. L'eau est ensuite versée dans le réacteur, qui contenait déjà le fer et l'argile, puis il est fermé, introduit dans le conteneur avec le fer métal le $FeSO_4$ et l'eau. Le conteneur est alors fermé, ressorti de la boîte à gants et placé dans l'étuve.

On observe qu'au bout de deux mois, l'intérieur du conteneur commence à prendre une couleur rouge, signe d'oxydation. Il y a alors des risques pour que l'oxygène pénètre rapidement le réacteur. La majorité de nos expériences étant interrompues à quarante-cinq jours, on peut présumer l'absence d'oxygène dans le système.

- La sortie des échantillons :

A l'issue du temps d'expérience fixé (pour la plupart des expériences à quarante-cinq jours), les échantillons sont sortis de l'étuve puis laissés à refroidir deux à trois heures à température ambiante. Ils sont ensuite ouverts à l'air libre sans aucune

précaution pour maintenir l'état redox. Le pH et le Eh sont mesurés à température ambiante dans la solution. Une partie du liquide est prélevée après centrifugation (si besoin est), filtrée à 0.45µm et analysée par ICP AES. Le reste de l'échantillon est séché à l'étuve à 80°C pendant vingt-quatre heures puis broyé et conservé dans un pilulier.

Chapitre II

Techniques analytiques

Chapitre II : techniques analytiques

2.1 Diffraction des Rayons X.

La diffraction des rayons X a été utilisée dans cette étude pour caractériser les phases cristallines présentes dans les échantillons ainsi que pour la quantification de ces phases.

2.1.1 Les deux montages.

Le fer représente initialement en masse les deux tiers de l'échantillon. La séparation complète des phases n'ayant pas été possible (paragraphe 3-1), les échantillons ont été étudiés pour la quantification dans leur globalité. Le problème potentiel est celui de la fluorescence X du fer qui crée un fond de diffusion important, masquant la plupart des réflexions des différents minéraux. Pour l'éviter, il faut ne pas la générer, ou la filtrer, ce qui est réalisable avec l'utilisation soit d'un détecteur adapté soit d'une longueur d'onde particulière. Deux montages de diffraction X ont été utilisés lors de cette étude : un montage en réflexion (figure 2-1) et un en transmission (figure 2-2).

a) Le montage en réflexion.

Il est composé d'un générateur de rayons X avec une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$ = 0.154 nm), un goniomètre à axe vertical et un détecteur solide Kevex (lithium-silicium). Le détecteur solide permet une sélection en énergie qui élimine la fluorescence.

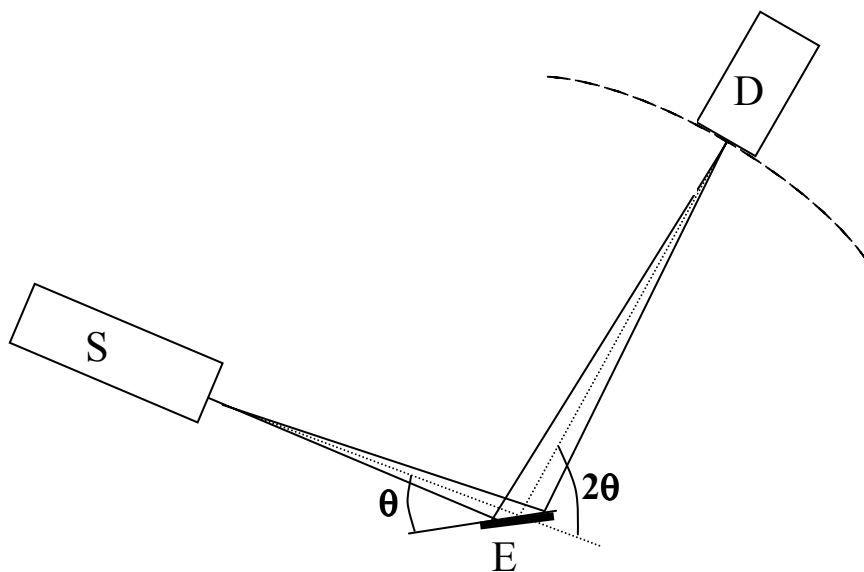


Figure 2-1 : montage en réflexion d'un diffractomètre de rayons X. S représente la source de rayons X, E représente l'échantillon et D le détecteur.

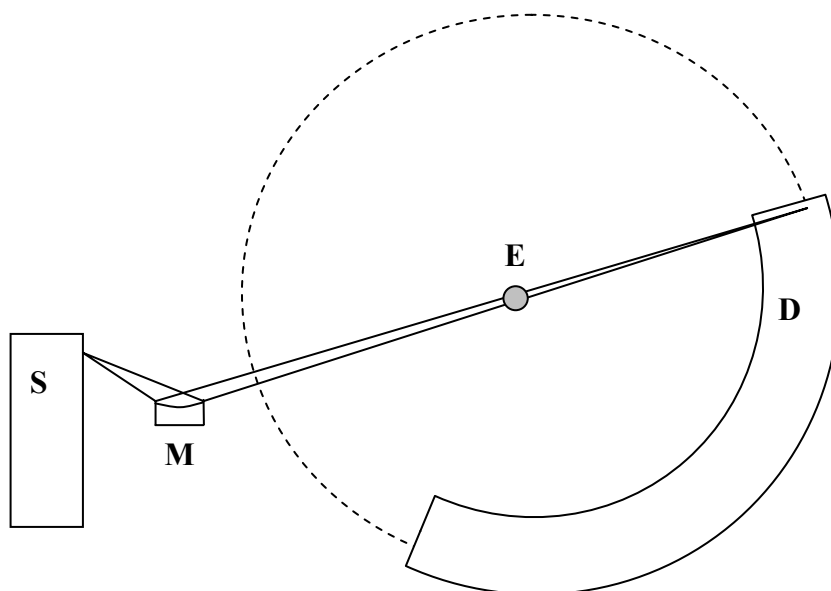


Figure 2-2 : montage en transmission avec capillaire d'un diffractomètre de rayons X. S représente la source, M le monochromateur, E l'échantillon et D le détecteur courbe.

Un échantillon de silicium est régulièrement utilisé pour vérifier l'alignement et le réglage du zéro du montage.

La puissance du tube est fixée à 1.6 kW (tension 40kV, intensité 40mA). Les diagrammes sont enregistrés par pas de $0.05^\circ 2\theta$ et 4 secondes de comptage par pas.

Les échantillons sont préparés par dépôt de gouttes de suspension sur des plaques de verre. La différence de densité entre les phases argileuses et le fer métal rend impossible l'obtention de préparations homogènes. De plus, l'orientation des particules argileuses diffère d'un échantillon à l'autre. Ce montage n'a donc été utilisé que pour caractériser la fraction argileuse des échantillons après élimination partielle du fer métal et n'a pas été utilisé pour les quantifications des différentes phases.

b) Le montage en transmission :

Il est composé d'un générateur de rayons X avec un tube de rayons X équipé d'une anticathode de cobalt ($\text{CoK}\alpha = 0.1799 \text{ nm}$), d'un monochromateur avant, d'un goniomètre à axe vertical et d'un détecteur courbe à gaz (argon/éthane) INEL CPS 120 (figure 2-3). Le détecteur composé de 4096 canaux enregistre l'intensité sur $120^\circ 2\theta$. Le choix d'une anticathode de cobalt permet de prévenir la fluorescence du fer, l'énergie du rayonnement de la raie $\text{K}\alpha 1$ du Cobalt étant inférieure à l'énergie de ionisation du fer.

Les échantillons en poudre sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de diamètre 0.5 mm (diamètre optimal pour les échantillons étudiés après des tests sur des capillaires de 0.1 à 1 mm). Le capillaire est fixé sur un axe rotatif permettant d'éliminer les effets d'orientation des particules.

La calibration de l'appareil en transmission est délicate car la réponse du détecteur est non linéaire en intensité pour les différents canaux. Une courbe de correction du détecteur, déterminée par l'utilisation de plusieurs minéraux diffractant sur la totalité du domaine angulaire enregistré (Roux & Volfinger, 1995), est appliquée. Puis un minéral présent dans le capillaire est systématiquement utilisé pour calibrer précisément chaque diagramme. Le minéral choisi (le corindon, le fer métal ou le quartz) a différé en fonction des composés présents dans les échantillons.

La puissance du tube est fixée à 1.2 kW (tension 35kV, intensité 35mA). La durée d'acquisition des diagrammes varie en fonction de l'échantillon d'une heure à une journée.



Figure 2-3 : appareillage de diffraction X en transmission (photo: © T. Cantalupo, CNRS-CBM).

2.1.2 Méthode de quantification par étalon interne.

La quantification des phases argileuses est effectuée par la méthode de l'étalon interne (Hillier, 2000) qui consiste à introduire une quantité déterminée d'un minéral étalon dans chacun des échantillons et de mesurer l'intensité des réflexions de chaque composant par rapport à une ou plusieurs réflexions de cet étalon, prises comme référence.

a) Choix de l'étalon.

Les réflexions de l'étalon ne doivent pas se superposer avec les réflexions choisies pour évaluer la quantité de chacun des produits de réaction. Pour les smectites, la bande (02,11) a été choisie pour la quantification car elle est intense et ne dépend pas

de l'état d'hydratation de la smectite (contrairement aux réflexions 00 ℓ). De même, la réflexion à 7Å de la phase argileuse néoformée a été choisie pour la quantification (paragraphe 3-1-3).

Le corindon sous forme de poudre (inférieure à 40 μ m) est un étalon interne classique. Il n'a de réflexions ni à 7Å ni se chevauchant avec la bande (02,11) des smectites. Sa réflexion (030) est utilisée pour la quantification.

b) Composition des échantillons.

La quantité d'argile détruite au cours de la réaction est évaluée par comparaison des aires de la réflexion (02,11) de la smectite entre un échantillon traité et non traité. A chacun de ces échantillons sont ajoutés 10% de corindon.

L'absorption en DRX est liée essentiellement à la composition chimique de l'échantillon et celle ci reste constante entre l'échantillon traité et celui non traité. L'absorption est donc considérée comme quasi constante d'un échantillon à l'autre.

Les aires des réflexions sont calculées pour tous les échantillons entre deux valeurs fixes en 2 θ tout en considérant un fond linéaire entre ces deux points (tableau 2-1).

réflexions	Borne inférieure	Borne supérieure
Smectite (02,11)	22.0	27.0
Phase néoformée 7Å	13.3	15.3
Corindon (030)	80.8	81.8

Tableau 2-1 : valeurs maximum et minimum en ($^{\circ}$)2 θ CoK α choisies pour la détermination de l'aire des réflexions des différents composés.

c) Préparation des mélanges.

L'hétérogénéité d'un échantillon analysé par DRX peut engendrer d'importantes erreurs de quantification. Le problème existe avec les argiles car leurs particules, fortement anisotropiques, ont tendance à s'orienter parallèlement les unes aux autres, ce qui a pour conséquence d'augmenter (ou de diminuer) l'intensité de certaines

réflexions. Cette orientation préférentielle peut être évitée en utilisant des capillaires dans lesquels les poudres sont désorientées. Il reste néanmoins un problème de ségrégation de phases, dû à la différence de granulométrie et de densité des différents composants du mélange. Lors du remplissage du capillaire, il est indispensable de vibrer l'échantillon pour le faire descendre. Lors de cette manipulation, pour un mélange fer métal (poudre $<10\mu\text{m}$) et corindon (poudre $<40\mu\text{m}$), une ségrégation s'opère entre le fer et le corindon. Sous le faisceau, l'échantillon n'est alors plus homogène.

Un soin tout particulier doit donc être apporté à la préparation des capillaires : les échantillons sont longuement broyés (pendant dix minutes, à sec dans un mortier en agate), l'échantillon est ensuite introduit dans le capillaire et doit s'y déverser assez facilement afin d'éviter toute ségrégation. Pour les échantillons contenant au moins 10% de smectite, l'homogénéité du capillaire ne pose pas de problème, la smectite assurant une cohésion de l'ensemble (figure 2-4). Pour les échantillons contenant peu de smectite ou des argiles non gonflantes, l'homogénéité a dû être vérifiée en comparant les diagrammes DRX des parties supérieures et inférieures des capillaires.

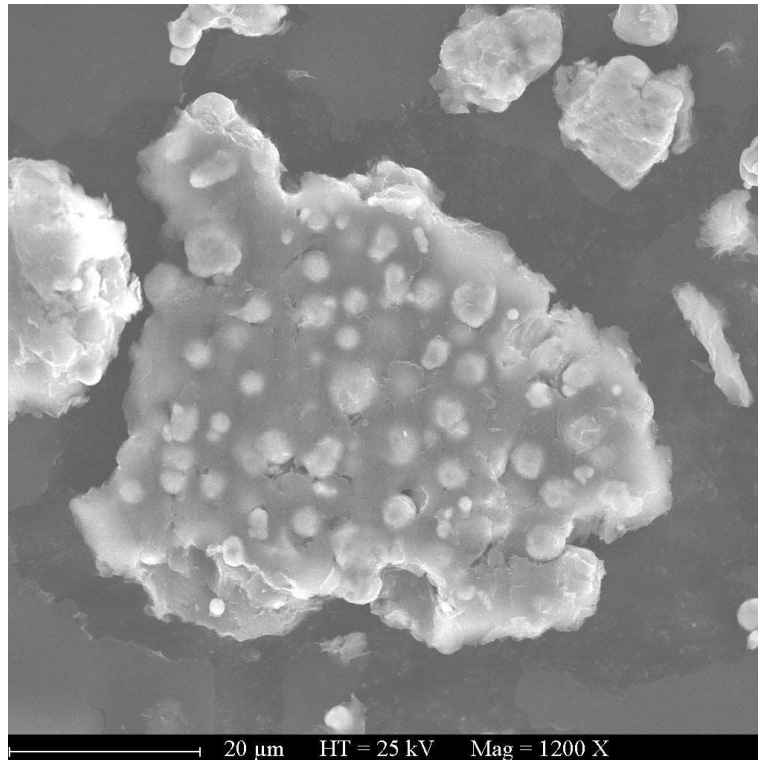


Figure 2-4 : image MEB d'un amas de particules (fer, corindon, dans une matrice de smectite).

2.2 Spectrométrie infrarouge.

2.2.1 Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées grâce à un spectromètre Nicolet Magna-IR 760 à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Le rayonnement infrarouge est fourni par un filament de SiC de type Globar. Deux configurations du spectromètre sont possibles : analyse de l'échantillon sous la forme d'une pastille (quelques mg d'échantillon dans du KBr) ou étude sous microscope (échantillon déposé sur une fenêtre de NaCl). Un balayage d'air sec permet de maintenir une surpression dans l'enceinte du microscope et du spectromètre afin de minimiser les perturbations liées à la présence du CO₂ et de la vapeur d'eau atmosphériques.

2.2.2 Traitement et analyse des échantillons.

a) Préparation en pastille dans KBr.

Les quantités d'échantillons dans les pastilles étant identiques, l'analyse infrarouge est quantitative.

Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant cinq minutes et le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C. La pastille est préparée avec un mélange de 99.7% massique de KBr (séché dans une étuve à 120°C pendant vingt-quatre heures) et 0.3% de l'échantillon à analyser ; elle est ensuite pressée à 10 t/cm² sous vide primaire pendant cinq minutes.

Pour les smectites, l'analyse des spectres doit être faite avec une précaution particulière. La présence d'eau résiduelle dans le KBr génère des bandes de vibrations qui s'ajoutent à celles des smectites notamment dans la zone entre 3000 et 3700 cm⁻¹.

De plus, le potassium du KBr s'échange en quantité non négligeable avec les cations interfoliaires des smectites (Pelletier *et al.*, 1999), ce qui peut déplacer certaines bandes de vibration des smectites (annexe 1).

b) Préparation sous microscope.

Pour les smectites, l'analyse sous microscope, bien que ne permettant pas de faire des analyses quantitatives, a été très souvent utilisée car elle permet d'éviter l'utilisation de KBr. Les échantillons sont broyés, séchés pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C. Pour certains échantillons, l'eau présente dans l'espace interfoliaire des smectites a été remplacée par de l'éthylène glycol. Les échantillons sont placés dans un dessiccateur pendant quarante-huit heures minimum sous atmosphère d'éthylène glycol après avoir été séchés pendant vingt-quatre heures à 120°C. Dans les deux cas, la poudre récupérée est placée sur la fenêtre de NaCl sous le microscope.

La taille des grains analysés est d'environ 30µm d'épaisseur pour un faisceau de 100µm de diamètre.

c) Acquisition des spectres infrarouge.

L'acquisition des spectres est la même pour les échantillons analysés sous l'objectif du microscope et en pastille. Il se fait par accumulation de 200 « scans » d'une seconde, avec une résolution nominale de 2 cm⁻¹ sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹. La décomposition des spectres infrarouge s'effectue en utilisant des formes gaussiennes de raie à l'aide du logiciel Peak-Fit (v4.05).

2.3 Microscopie électronique.

2.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Cette technique a permis la caractérisation morphologique de certaines phases à l'échelle de quelques micromètres. Le microscope utilisé est de type JEOL 6400. Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'or. La tension d'accélération est variable entre 10 et 25 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue.

2.3.2 Microscope Electronique à Transmission.

La microscopie électronique à transmission a permis la caractérisation morphologique et chimique de la grande majorité des phases présentes dans les échantillons.

a) Microscopie à transmission haute résolution (MET HR) et analyse chimique (EDS).

La microscopie électronique à transmission, haute résolution, la diffraction des électrons ainsi que l'analyse chimique (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) sont effectuées avec un microscope JEOL 200 FX à transmission (tension d'accélération de 200 kV, un courant de faisceau de 107 à 109 μA , résolution point par point de 2.7Å). Quelques microgrammes d'échantillon sont dispersés dans 5 cm^3 d'eau déionisée ; une goutte de ce mélange est ensuite déposée sur une grille de cuivre et évaporée très lentement. L'analyse chimique EDS se fait en utilisant un détecteur Si-Li de marque Oxford et une fenêtre SATW de 30 mm^2 . Les spectres sont collectés pendant une durée de soixante secondes (temps mort compris entre 0 et 10%

et nombre de coups par analyse compris entre 500 et 1000) à partir d'un faisceau convergent de 10 nm de diamètre. Les données des microanalyses sont traitées grâce au logiciel TEMQUANT-ISIS développé par Oxford Instrument.

b) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

L'état de valence du fer d'une phase donnée dans un mélange de phases n'est accessible que par une méthode d'analyse ponctuelle (paragraphe 3-2-2) : la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : electron energy loss spectroscopy) permet entre autres d'évaluer localement la valence du fer.

Le principe de la détermination de la valence du fer par EELS (Langenhorst & van Aken, 1999) est le suivant :

Dans un microscope à transmission, pour un faisceau d'électrons focalisé sur une particule, la spectroscopie EELS consiste à analyser la perte d'énergie des électrons transmis. Le spectre obtenu contient des informations sur la structure électronique de l'échantillon, les atomes présents et leurs coordinances, ainsi que sur la valence des différents éléments.

Le faisceau d'électrons émis entre en interaction avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. L'énergie nécessaire à l'excitation des électrons du nuage diffère en fonction de son état quantique (orbitales s, p, d, etc). Les pertes d'énergie les plus élevées seront caractéristiques de l'interaction avec des électrons des niveaux atomiques profonds.

Le fer(II) diffère du fer(III) par la présence d'un électron supplémentaire dans la couche 3d. Le bombardement électronique permet, pour les deux types d'atomes, d'exciter un électron de l'orbitale 2p vers l'orbitale 3d. Le fer(II) va passer dans l'orbitale 3d, de 6 à 7 électrons alors que le fer(III) va passer de 5 à 6 électrons. La perte d'énergie occasionnée par cette transition appelée perte d'énergie des seuils L_{23} , augmente avec l'état d'oxydation (Garvie *et al.*, 1994). La perte d'énergie de seuil L_3 est de 707.8 eV pour le fer(II) et de 709.5 eV pour le fer(III). Les intensités, proportionnelles à la densité d'occupation des orbitales 3d, sont donc représentatives du rapport fer(II)/fer(III) (Pearson *et al.*, 1993), ce qui permet de déterminer ce rapport dans les minéraux. Différentes techniques ont été développées pour obtenir le rapport fer(II)/fer(III) à partir des spectres EELS en tenant compte des intensités (Otten *et al.*, 1985 ; Cressey *et al.*, 1993 ; Garvie & Buseck, 1998), des intégrales (Colliex *et al.*,

1991 ; van Aken *et al.*, 1998) ou du rapport des intensités intégrées Fe L_3/L_2 (van Aken *et al.*, 1998, 2002).

L'analyse chimique et la spectroscopie de perte d'énergie sont effectuées avec un microscope Philips CM 12 à transmission, tension d'accélération 120 kV. Les spectres EELS sont obtenus avec un spectromètre de perte d'énergie d'électrons parallèles GATAN 666 (demi-angle d'illumination du faisceau d'électron $\alpha = 2.6$ mrad, demi-angle d'ouverture du spectromètre $\beta = 7$ mrad, fente d'entrée du spectromètre de 2 mm, dispersion d'énergie de 0.1 eV par canal) (van Aken *et al.*, 1998, 2002).

La préparation des échantillons est la même que pour le MET HR.

Le traitement des spectres se fait suivant la méthode mise au point par van Aken (1998).

2.4 Analyse chimique.

2.4.1 Mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction.

Après la sortie de l'étuve et l'ouverture des réacteurs, la solution surnageante est récupérée. Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et le pH y sont mesurés à température ambiante. La mesure du pH est stable dans ces conditions. La stabilisation de la mesure du Eh apparaît très difficile ; l'évolution persiste pendant plusieurs heures ce qui peut être due à l'oxydation à l'air de la solution. La dérive est similaire si la mesure est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La variation de pression occasionnée par l'ouverture du réacteur déstabilisant l'équilibre redox, le potentiel d'oxydoréduction devrait être mesuré in situ pour obtenir une mesure précise et représentative de l'état redox du système. Ceci n'est pas possible car les électrodes ne sont pas faites pour effectuer des mesures à une température de 80°C.

Pour tous les échantillons, la mesure du Eh est prise à l'air libre au bout de dix minutes. Même si cette mesure ne représente pas l'état redox exact du système pendant la réaction, elle permet d'obtenir une idée sur cet état. En outre, les résultats pris dans les mêmes conditions sont comparables d'un échantillon à l'autre.

2.4.2 Analyse chimique des solutions.

Après détermination du pH et du Eh, l'analyse chimique de la solution surnageante est effectuée par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES) après filtration à 0.45µm. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Jobin-Yvon ULTIMA à visée radiale. Les éléments analysés sont les éléments entrant dans la composition des argiles : Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca et K.

2.4.3 Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) des smectites.

Les smectites sont caractérisées par une capacité d'échange cationique qui correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire des smectites.

La méthode utilisée pour déterminer cette CEC est celle d'un dosage en retour du complexe éthylène diamine de cuivre $\text{Cu(EDA)}_2\text{Cl}_2$ par absorption atomique. Le mode opératoire mis en oeuvre pour mesurer la CEC des échantillons est dérivé de celui développé par Gaboriau (1991). Les échantillons analysés contenant deux tiers de fer, la quantité de matière utilisée pour l'analyse est de 600mg pour 25ml d'une solution 0.02N de $\text{Cu(EDA)}_2\text{Cl}_2$. Après agitation pendant douze heures, la solution est récupérée et la concentration en cuivre est mesurée avec un spectromètre d'absorption atomique GBS 905AA (flamme – NO_2 -acétylène ; courant I = 10.0 mA ; longueur d'onde analysée $\lambda = 460.7 \text{ nm}$; précision analytique $2\sigma = 5\%$). La CEC est mesurée par différence de concentration entre la solution prélevée et la solution de départ.

Chapitre III

Détermination des produits de la réaction fer/argile-smectitique, à 80°C, en milieu hydraté

Chapitre III :

Détermination des produits résultants de la réaction fer/argile-smectitique, à 80°C, en milieu hydraté

L'expérience décrite dans la partie 1.3.2. a été mise en œuvre, dans une première étape, avec un échantillon représentatif de chacune des quatre sous-familles de smectites : une montmorillonite (SWy-2), une beidellite (SbId), une nontronite (Garfield) et une saponite (SapCa-2). L'expérience a été menée dans les conditions de préparations définies, au chapitre 1.3.3., comme « anoxiques ». Le pH de départ des échantillons, laissé libre, varie en fonction de l'argile utilisée : 8.5 pour la Garfield, 7.5 pour la SbId et 9.5-10 pour la SapCa-2 et la SWy-2. Le temps des expériences est fixé à quarante-cinq jours ; pour chaque argile de départ l'expérience est réalisée plusieurs fois (doublée, voire plus) pour ce temps de réaction. Les réactions ont été étudiées sur les plans qualitatif et quantitatif.

3.1 Mise en évidence des produits de réaction.

L'examen visuel de la partie solide après réaction discrimine les réactions des différentes smectites. Après réaction, la phase solide est noire avec la nontronite et la beidellite, plutôt marron avec la montmorillonite ; bicolore, blanc au-dessus, et gris en-dessous, avec la saponite.

Cette partie solide, une fois séchée et broyée, est étudiée par DRX afin d'identifier les différents produits de réaction des quatre argiles (figure 3-1 à 3-4). En première approximation, il semble que la saponite n'ait pas réagi puisque aucune modification entre le diagramme à l'état initial et à l'état final n'est visible (figure 3-1), par opposition avec les trois autres smectites. Pour la montmorillonite, la beidellite et la nontronite (figure 3-2 à 3-4), il reste du fer métal et de l'argile mais des oxydes et des oxyhydroxydes de fer se sont formés ainsi qu'au moins une nouvelle phase générant des réflexions à 7.1Å et à 3.55Å.

Intensité (U-A)

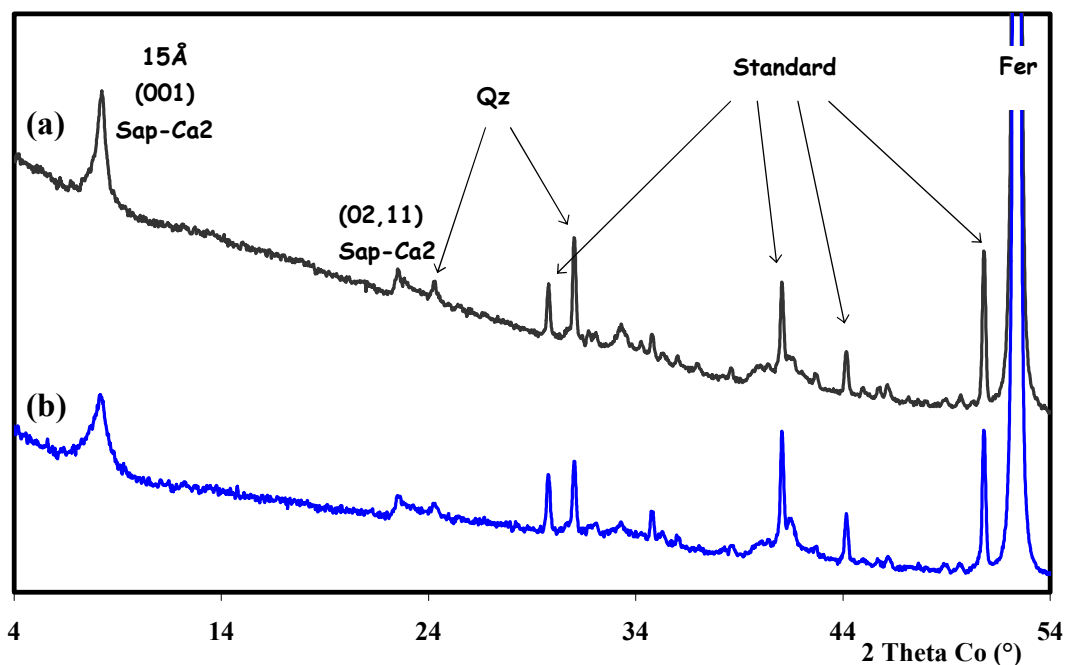


Figure 3-1 : diagramme de DRX en transmission de l'échantillon de SapCa-2 (a) avant réaction, (b) après réaction en milieu « anoxique ». Les raies de l'argile sont identifiées tout comme celles du fer métal, le standard (corindon) sert à la quantification des phases.

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer sont identifiés grâce aux fiches JCPDF comme étant la magnétite (n°19-629) et occasionnellement, la lépidocrocite (n° 8-98).

L'autre phase cristalline néo-formée avec les deux réflexions intenses à 7.1Å et 3.55Å sera caractérisée ultérieurement (paragraphe 3-2). Il sera montré qu'il s'agit d'un phyllosilicate, qui sera abrégé dans la suite en phase phyllosilicate néo-formée (phase PNF), puis en phase 7Å.

En plus des phases cristallines, une phase amorphe de type gel existe et sera mise en évidence (paragraphe 3-1-5). Comme toute phase gel qui n'est pas la phase majoritaire, elle échappe facilement à l'observation en DRX (figures 3-2 à 3-4).

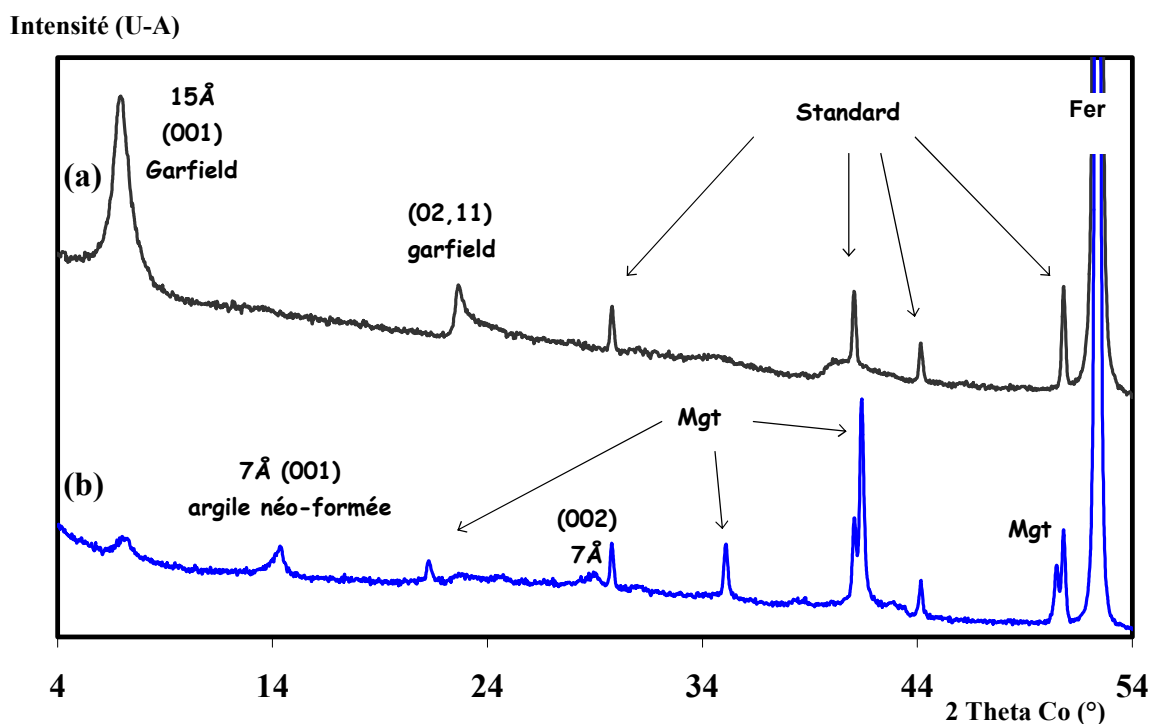
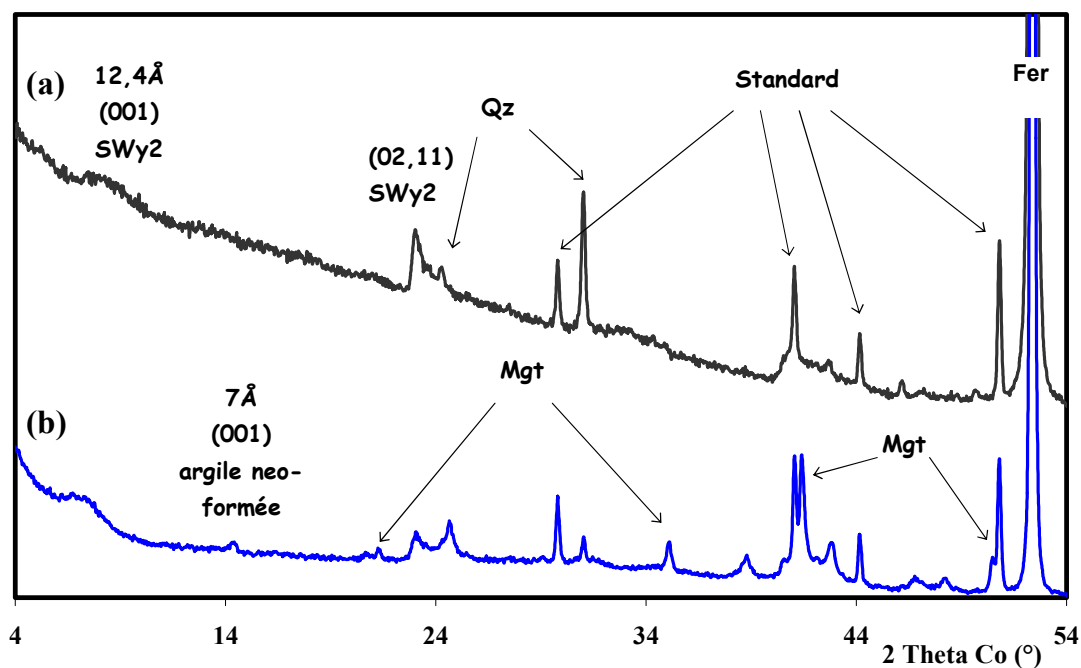


Figure 3-2 : diagramme de DRX en transmission de l'échantillon de Garfield (a) avant réaction, (b) après réaction en milieu « anoxique ». L'identification des raies des minéraux est la même que pour les figures 3-1. Mgt représente la magnétite. Les raies (001) et (002) de la phase argileuse néoformée à 7Å sont identifiées.

Intensité (U-A)



Intensité (U-A)

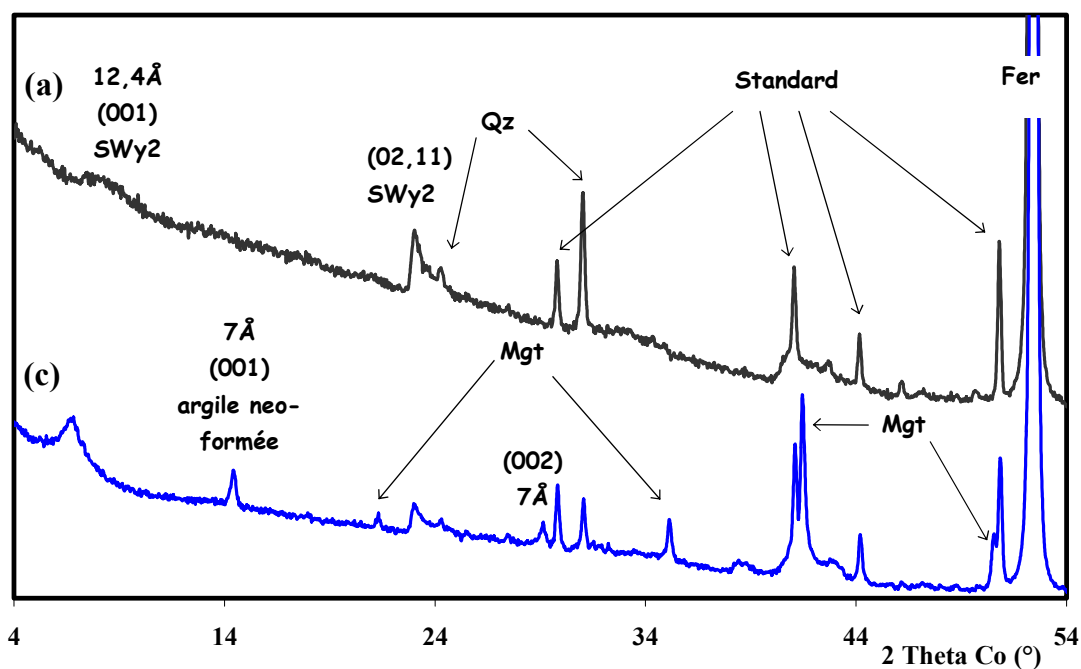


Figure 3-3 : diagramme de DRX en transmission de l'échantillon de SWy-2 (a) avant réaction, (b) après réaction en milieu « anoxique » avec peu de phase à 7\AA et (c) avec beaucoup de phase à 7\AA .

Intensité (U-A)

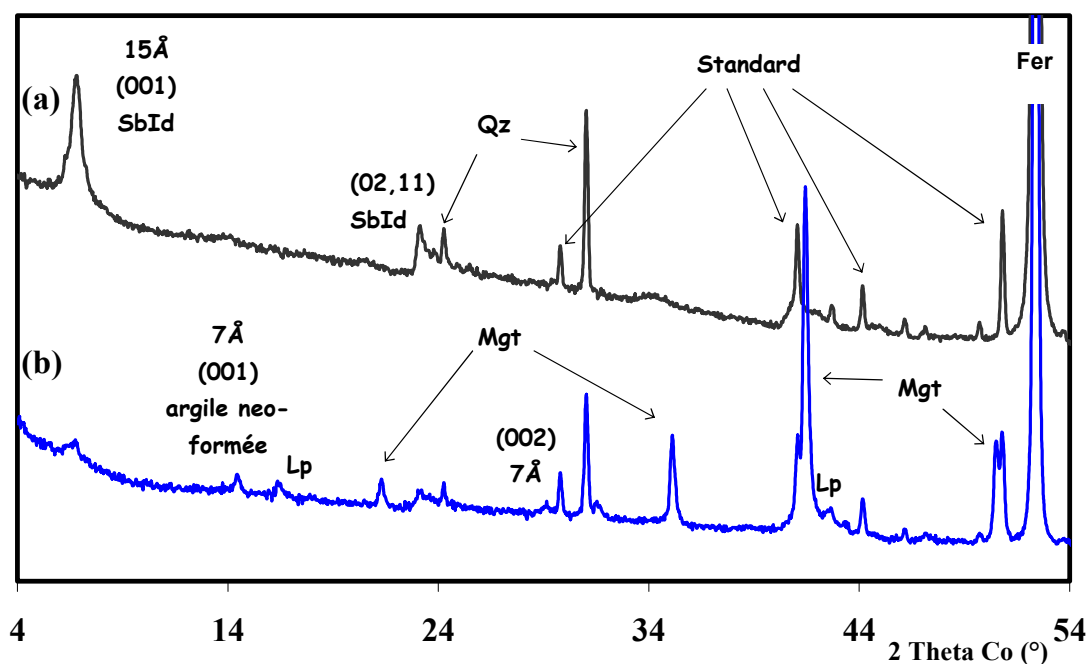


Figure 3-4 : diagramme de DRX en transmission de l'échantillon de SbId (a) avant réaction, (b) après réaction en milieu « anoxique ». Les minéraux présents sont identifiés comme figure 3-2, Lp correspond à la lépidocrocite et Qz au quartz.

Lorsque l'expérience est répétée dans les mêmes conditions, elle conduit aux mêmes résultats (mêmes diagrammes de DRX) sauf avec la montmorillonite SWy-2 (Figure 3-3 (b) et (c)), où la phase PNF est parfois très importante (Figure 3-3 (c)) et parfois presque absente (Figure 3-3 (b)). Donc, partant d'une montmorillonite, la quantité de phase PNF varie d'une expérience à l'autre.

3.1.1 L'étude de la solution.

Avant la réaction, l'eau Milli Q ne contient que peu de cations (de l'ordre du ppb) et a un pH d'environ 6 en équilibre avec l'air ambiant. En présence de smectite, le pH de la solution évolue. Un équilibre chimique s'établit entre la smectite, qui contient des cations interfoliaires peu liés, et la solution, déficitaire en cations ; une partie des cations de l'argile passe en solution et des protons (seuls cations disponibles dans la solution) les remplacent pour compenser le déficit de charge des feuillets argileux. Le phénomène est plus ou moins important en fonction du cation présent dans l'espace interfoliaire ; le pH de la solution sera donc différent d'une smectite à une autre (tableau 3-1). Dans l'ensemble, le pH ne subit pas de forte modification après la réaction (tableau 3-1). La réaction ne consomme donc pas les protons de la solution n'y n'en relâche.

Smectites	pH de départ de la solution	pH en fin de réaction	Eh en fin de réaction (mV)
SWy-2	9.5-10	10.5	20
SbId	7.5	7.5	50
Garfield	8.5	10	110
SapCa-2	9.5-10	10	-10

Tableau 3-1 : mesure du pH de la solution avant et après réaction ; mesure du potentiel redox (Eh) donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

La mesure du potentiel redox après réaction montre que l'état du système est certainement réducteur pendant la réaction, comme attendu en raison des pièges à oxygène et de l'excès de fer métal présent dans le système. La synthèse de magnétite

(oxyde mixte fer(II) et fer(III)) en est une confirmation supplémentaire, car si le milieu était oxydant, seuls des oxydes contenant du fer(III) seraient synthétisés.

La composition chimique de la solution montre, dans trois cas sur quatre (SWy-2, SbId, Garfield), la forte présence de cations qui étaient initialement présents dans l'espace interfoliaire des smectites (Tableau 3-2). Cela n'est pas le cas avec la saponite, ce qui laisse à penser que la saponite n'a pas réagi alors que les trois autres argiles ont participé à une réaction en tant que réactifs. La référence (tableau 3-2) donne un ordre de grandeur de la quantité de cations relâchés dans la solution en l'absence de réaction. L'apparition dans la solution d'une telle quantité de cations ne peut se faire que par la déstructuration de l'argile.

Il est remarquable que le silicium et l'aluminium, composants principaux des smectites, soient absents de la solution. Si une partie de l'argile s'est détruite dans la réaction, le silicium et l'aluminium ont dû se recombinaison dans une nouvelle phase, pour former de nouvelles phases (la phase gel et la phase PNF).

Le fer lui aussi est totalement absent de la solution, la présence d'oxydes de fer parmi les produits de réaction laisse à penser que le fer présent en solution est mobilisé pour former des oxydes.

Argile	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Fe
SWy-2	115	3	3.5	0.25	6.5	0.1	0
SbId	17	14	28	0.25	2	0.04	0
Garfield	17.5	1	22.5	0	0	0	0
SapCa-2	10	0	4	0	0	0	0
Référence	10	1	2	0	0	0	0

Tableau 3-2 : concentration en ppm des cations en solution, analyse effectuée par ICP AES. La référence correspond à la Garfield dans l'eau après quarante-cinq jours.

3.1.2 Le fer métal.

Dans tous les échantillons, le fer métal résiduel est en quantité importante après réaction. Au MEB on observe l'état du fer avant et après réaction (les photos sont présentées figure 3-5). Avant la réaction, les particules de fer sont sphériques et lisses (figure 3-5 (a)). Après réaction avec les saponites, elles restent dans le même état (figure 3-5 (b)).

Avec la montmorillonite, les particules de fer ont visiblement subi une corrosion importante. Cette corrosion peut être de surface (figure 3-5 (c)), avec trous (figure 3-5 (d)) ou des décollements par plaques. Dans une vue d'ensemble de l'échantillon, certaines particules sphériques de fer métal sont encore présentes mais dans un état de corrosion avancé (figure 3-5 (e)).

Pour les deux autres argiles (Garfield et SbId), il est difficile de retrouver, après réaction, des particules sphériques de fer métal dans l'échantillon. Les particules sont systématiquement fortement corrodées et ont perdu leur forme sphérique (figure 3-5 (f)).

La corrosion du fer métal est donc différente d'une argile à une autre : il n'y a pas de corrosion visible avec la saponite, mais une corrosion importante a lieu au contact des trois autres argiles (un peu moins avec la montmorillonite qu'avec les deux autres smectites).

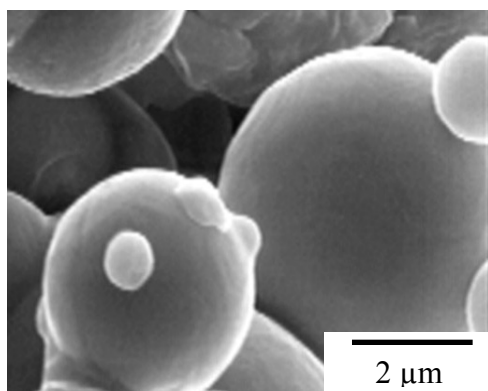
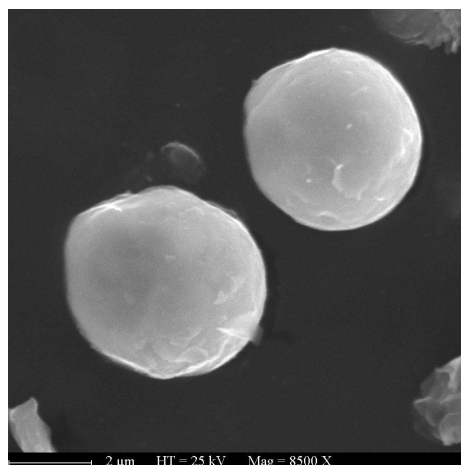
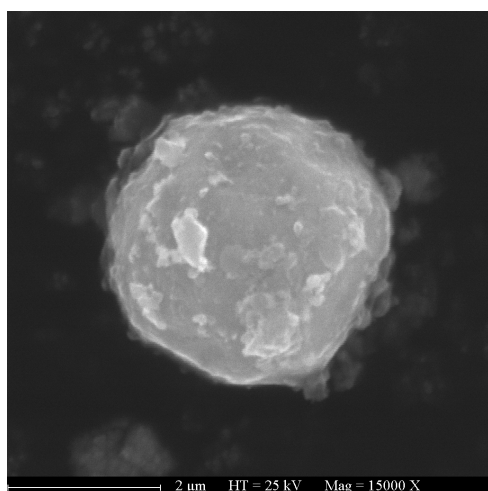
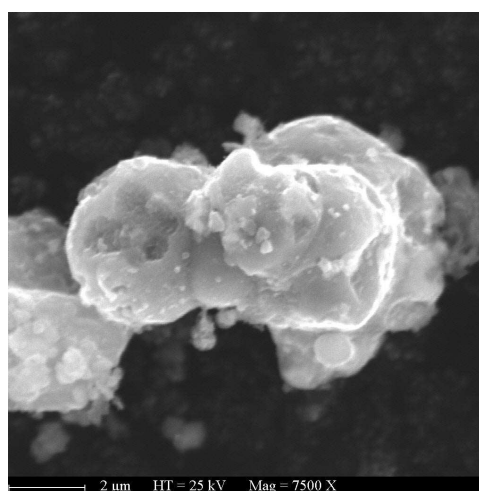
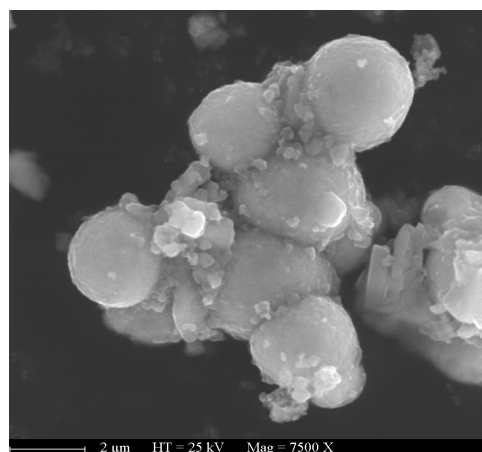
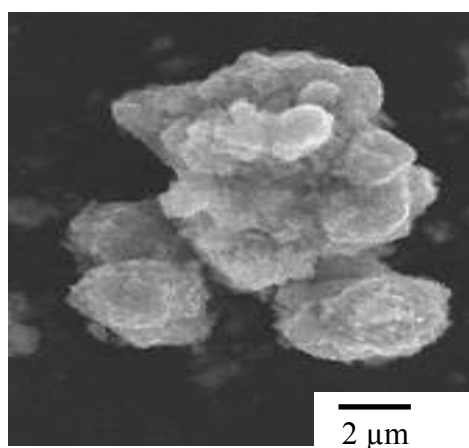
a**b****c****d****e****f**

Figure 3-5 : photo de MEB de particules de fer métal : (a) particules de fer avant la réaction, (b) particules de fer après réaction avec la saponite, (c) et (d) particules de fer après réaction avec la SWy-2, (e) agglomérat de particules de fer dans la SWy-2, (f) agglomérat de particules de fer dans la SbId.

3.1.3 La smectite résiduelle.

Dans la totalité des échantillons, il reste de la smectite à la fin de la réaction.

Avec la saponite, l'absence de modification du diagramme de DRX (figure 3-4)) indique que la smectite n'a vraisemblablement pas réagi. Ceci est confirmé en MEB où les particules de saponite présentent des morphologies semblables avant et après réaction (figure 3-6). Il n'y a donc pas eu de réaction entre le fer métal et la saponite.

Avec les trois échantillons où la réaction a eu lieu, la smectite est toujours visible en DRX (figures 3-2, 3-3 et 3-4). La quantité importante de cations interfoliaires (tableau 3-2) présents dans la solution après réaction montre néanmoins qu'une partie de l'argile a été détruite.

Avec SWy-2, on observe au MEB deux morphologies de phases silicatées (figure 3-7 (b) (c)). L'une est semblable à celle de la phase argileuse de départ : il s'agit donc probablement de la montmorillonite résiduelle (figure 3-7 (a) (b)). La deuxième phase présente une morphologie bien différente : on observe un agglomérat dans lequel s'est formé un grand nombre de petits cristaux (figure 3-7 (c)), qui pourraient être ceux de la phase phyllosilicate néo-formée (définie au paragraphe 3-2).

Avec la beidellite les deux phases ont aussi été observées.

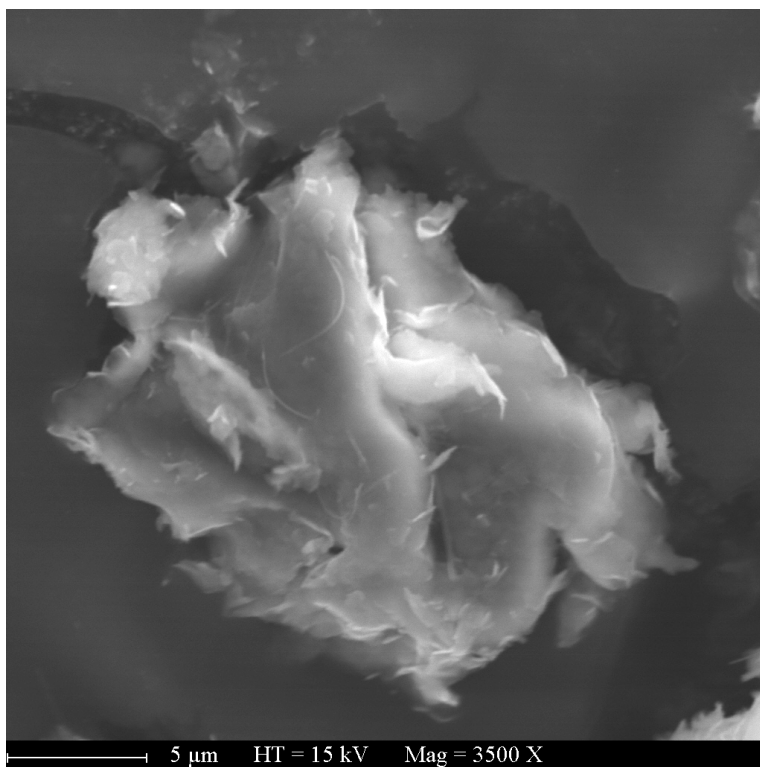
Avec la nontronite, un seul faciès est observable (figure 3-8 (a),(b),(c)) ; il n'est pas possible de retrouver une particule ayant la morphologie de la nontronite de départ qui semble avoir subi des dégradations très importantes.

Pour mieux étudier la phase smectite résiduelle, un essai de séparation de la smectite résiduelle et du reste de l'échantillon traité a été mené.

Ségrégation de la smectite résiduelle :

Le produit de réaction est plongé dans une solution de NaCl afin de saturer Na^+ l'espace interfoliaire de la smectite résiduelle. Après lavage à l'alcool puis à l'eau (annexe 2) pour éliminer les chlorures et sédimentation, seule la fraction de smectite résiduelle reste en suspension. Il est donc envisageable de l'isoler pour pouvoir l'observer.

a



b

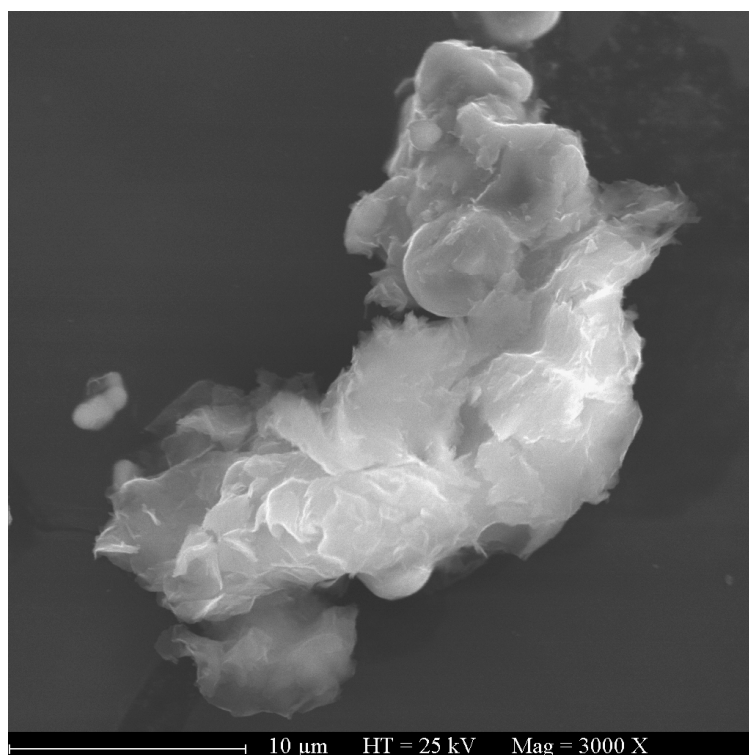
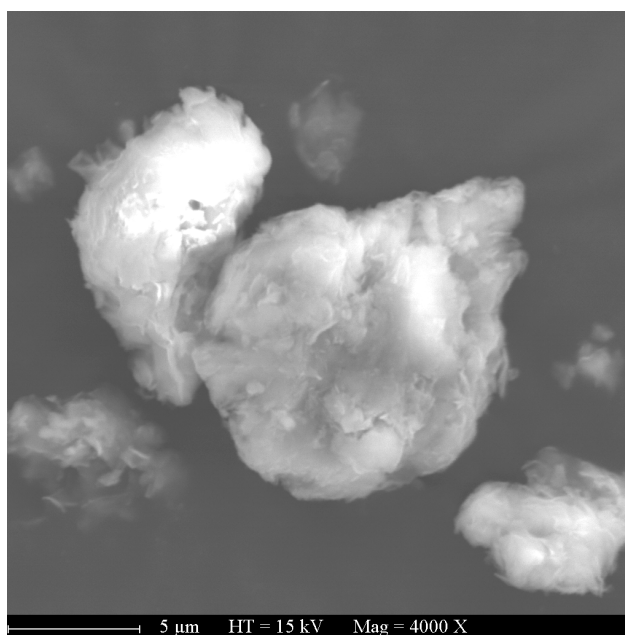
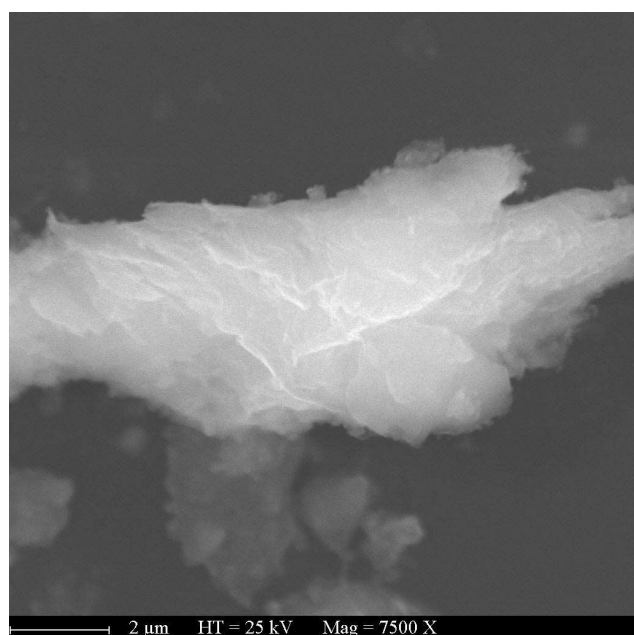


Figure 3-6 : photos MEB de particules de saponite (a) avant réaction et (b) après réaction.

a



b



c

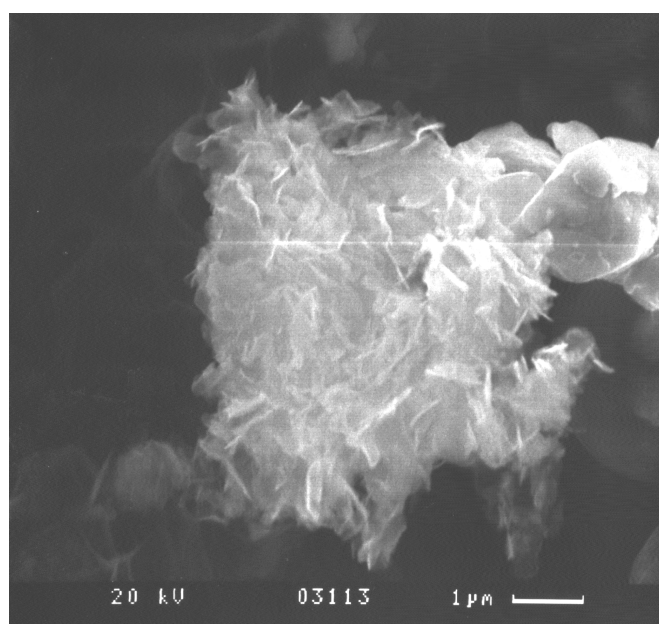
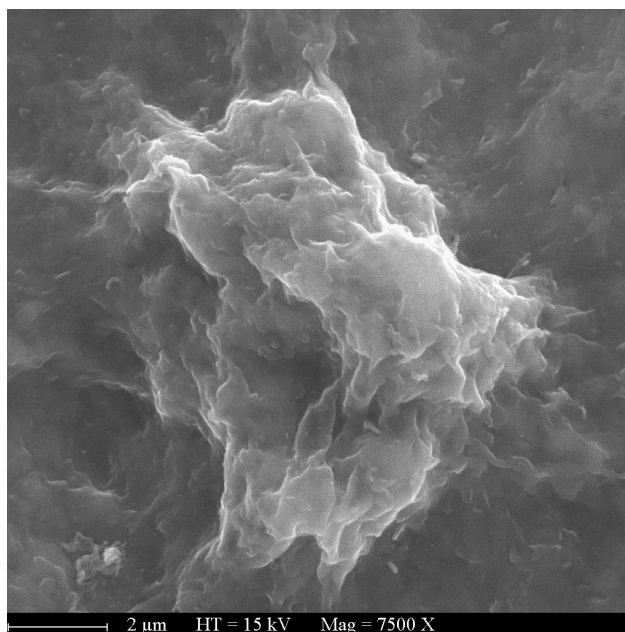
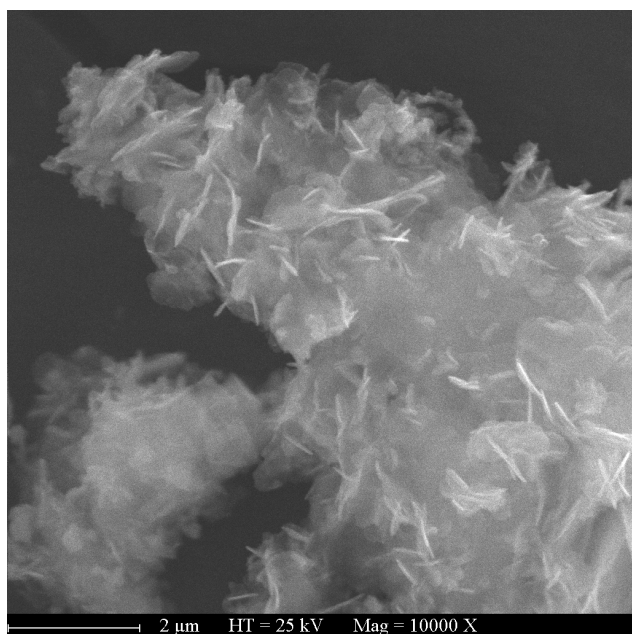


Figure 3-7 : photos MEB de particules d'argile SWy-2 (a) avant la réaction ; (b) et (c) après la réaction, deux morphologies différentes sont visibles.

a



b



c

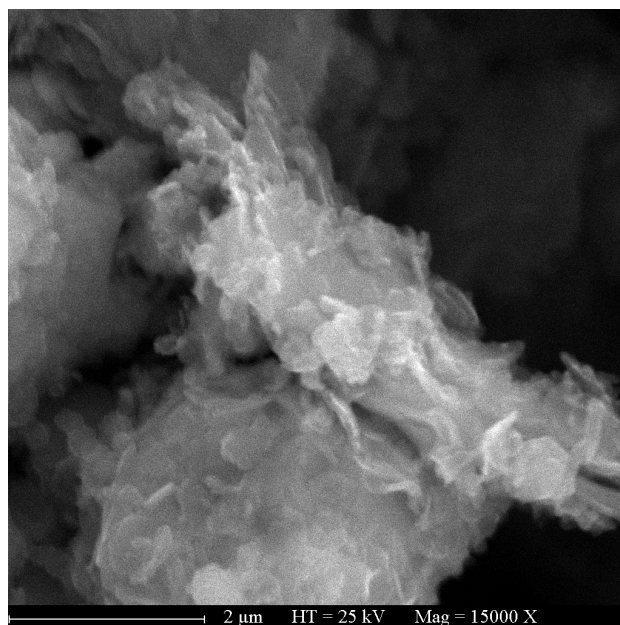


Figure 3-8 : photos MEB de particules d'argile Garfield (a) avant la réaction ; (b) et (c) après la réaction, la morphologie visible est différente de la morphologie de l'argile de départ.

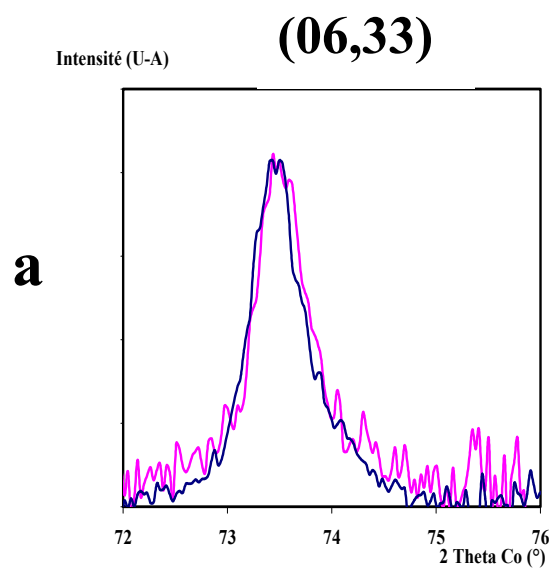
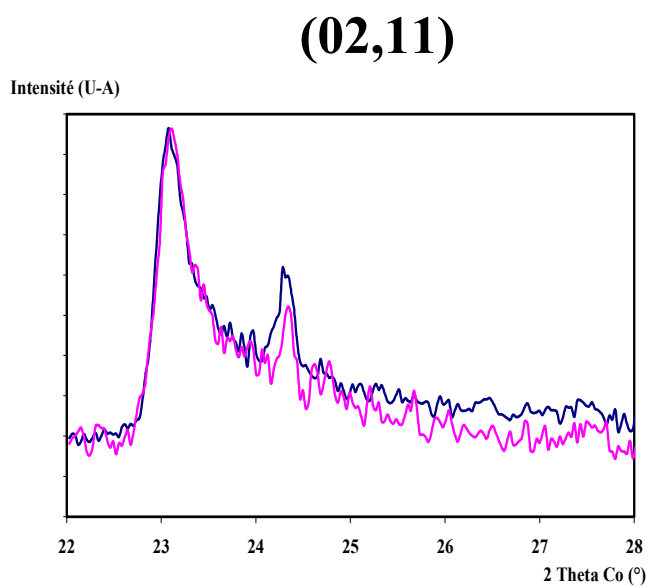
Avec la montmorillonite, de l'ordre de 50% en masse de la smectite de départ (mesure obtenue par pesée après extraction) est récupérée ; avec la beidellite, la quantité de smectite résiduelle est moindre (proche de 10%), mais suffisante pour une analyse en DRX. Avec la nontronite, il est impossible de récupérer de l'argile en suspension dans la solution en quantité suffisante pour enregistrer un diagramme DRX. L'étude de la phase smectitique résiduelle par DRX n'a donc été possible que pour la montmorillonite et la beidellite.

Etude des raies de diffraction de la smectite résiduelle :

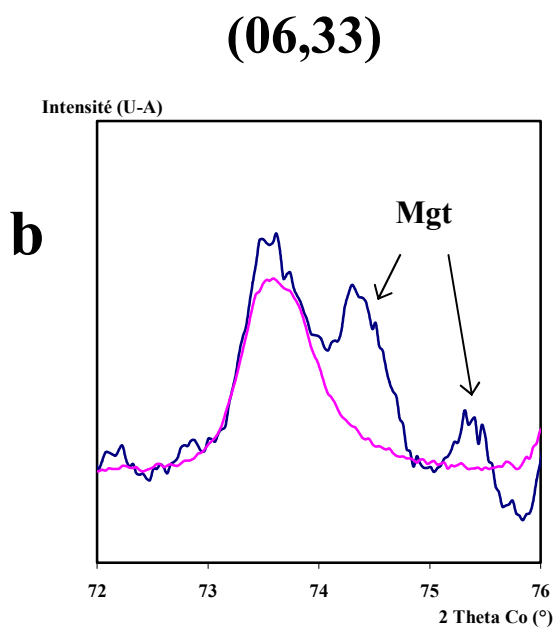
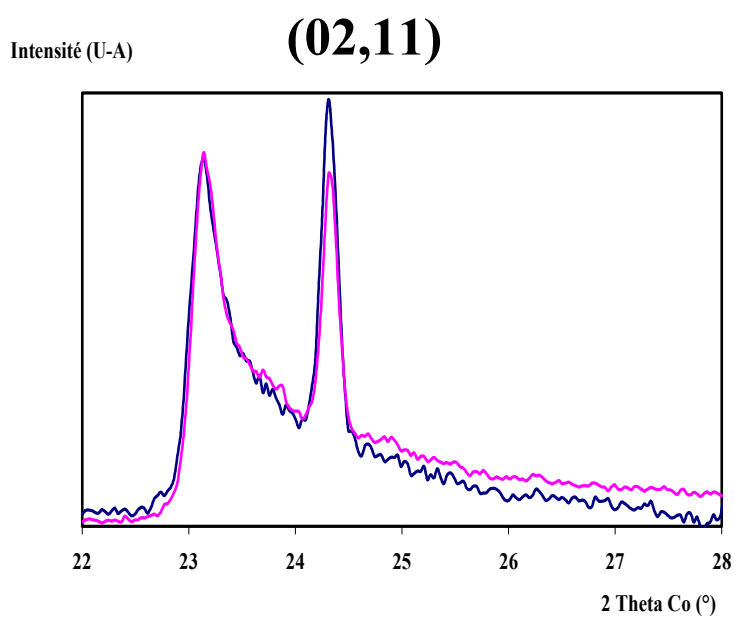
Après échange cationique, séchage et broyage, il est sans intérêt de comparer les réflexions (00 ℓ) de la smectite résiduelle à celles de la smectite de départ. En effet, celles-ci sont représentatives de l'état de l'espace interfoliaire des smectites et celui-ci a varié à la suite de l'échange cationique.

Il est par contre possible par DRX de considérer les réflexions ((02,11) et (06,33)) de l'argile. Ces raies sont caractéristiques de la structure du feuillet de l'argile (figure 3-9). Les bandes ((02,11) et (06,33)) des deux smectites n'ont pas changé de forme, ce qui signifie que la structure du feuillet de l'argile résiduelle est la même que celle de l'argile de départ.

Le fait de n'avoir pu extraire la phase argileuse résiduelle pour la nontronite confirme que la quantité de smectite résiduelle est très faible.



a



b

Figure 3-9 : spectre de DRX de la phase argileuse résiduelle après extraction (réflexions (02,11) et (06,33)), le spectre rose représente l'échantillon avant réaction et le spectre bleu, l'échantillon après réaction pour (a) la SWy-2 et (b) la SbId.

3.1.4 Les oxydes de fer.

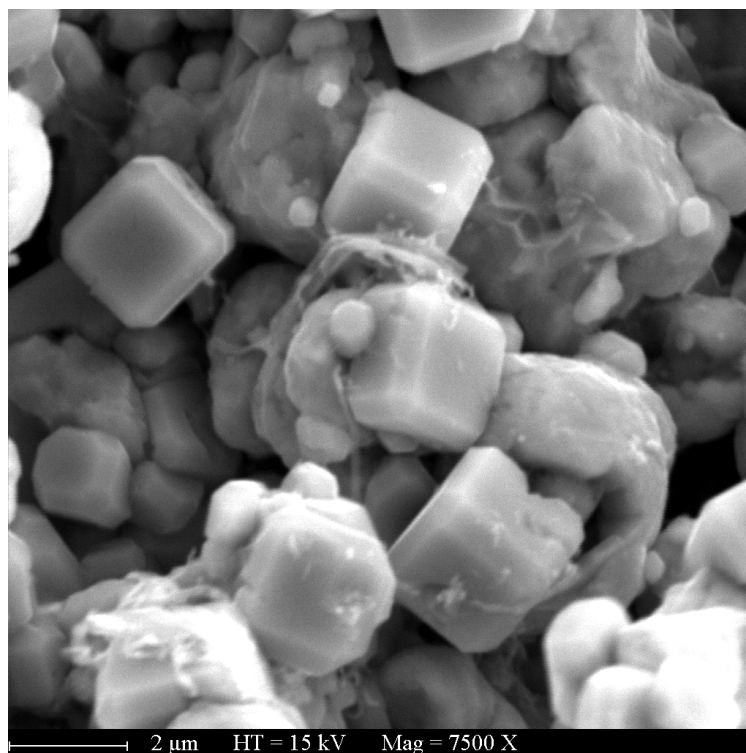
La réaction de déstabilisation du fer par l'argile donne lieu à la formation d'oxydes de fer. Dans le cas de la saponite, la non réaction entraîne l'absence de ces oxydes, mais pour les trois autres argiles, la formation de magnétite (Fe_3O_4) est constatée. Elle est mise en évidence par DRX (figures 3-1, 3-2 et 3-3) avec les réflexions caractéristiques notées dans le tableau 3-3.

Plan cristallographique	Position en $^{\circ}2\theta$ CoKα	d_{hkl} en Å
(111)	21.25	4.85
(220)	35.09	2.97
(311)	41.37	2.53
(400)	50.44	2.10

Tableau 3-3 : identification des raies de la magnétite correspondant aux figures 3-2, 3-3 et 3-4 (fichier JCPDS fiche (19-629), *powder diffraction data for minerals*).

Au MEB, la magnétite est bien visible grâce à sa forme cubique (figure 3-10 (a)). Ses cristaux sont généralement bien développés et souvent localisés à la surface des particules de fer métal (figure 3-10 (b)). La magnétite doit mobiliser le fer disponible dans la solution pour cristalliser à la surface du fer métal.

a



b

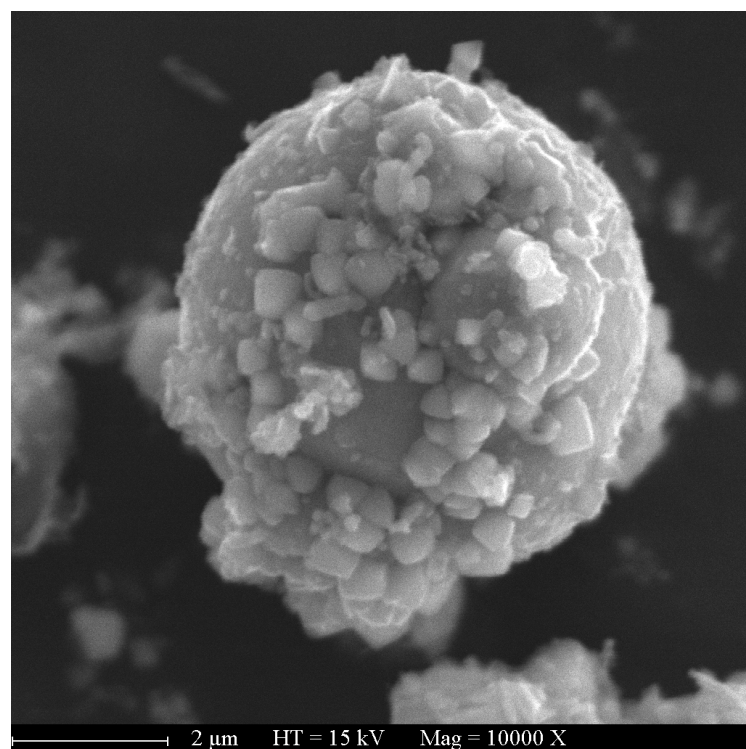


Figure 3-10 : cristaux cubiques de l'oxyde de fer identifié par DRX comme étant de la magnétite : (a) zone riche en petits cubes d'oxyde, (b) petits cubes ayant cristallisé à la surface d'une particule de fer métal.

Un oxyhydroxyde de fer est parfois visible en DRX, il s'agit de la lépidocrocite (FeOOH) (figure 3-2). Cet oxyhydroxyde de fer se forme quelques jours après la sortie de l'échantillon de l'étuve lorsqu'il reste en milieu hydraté à température ambiante. Par contre, si l'échantillon est séché directement après la prise de pH et gardé sous forme de poudre, la lépidocrocite ne se forme pas.

Le fer étant absent de la solution (tableau 3-2), la lépidocrocite ne peut se former à partir de la solution. Ni la magnétite ni le fer métal ne se déstabilisent suffisamment en milieu hydraté pour former de la lépidocrocite. Le fer mobilisé dans la réaction de synthèse de la lépidocrocite doit donc provenir d'une autre phase. Il en existe effectivement une autre : la phase gel.

3.1.5 La phase gel.

Les nouvelles phases qui remplacent la smectite de départ ont une morphologie différente. Pour les mettre en évidence, elles ont été séparées du fer, de la magnétite et de la smectite.

Séparation de la phase gel :

L'échantillon est mis en suspension, soumis aux ultrasons pendant cinq minutes puis placé dans une colonne à décanter. Après cinq minutes, le culot est éliminé. La fraction surnageante est réagitée puis laissée à décanter durant cinq minutes et le culot est à nouveau éliminé ; ceci est recommencé une fois. Finalement, le fer et la magnétite ont été isolés dans les différents culots et éliminés de la fraction surnageante qui ne contient plus que de la smectite résiduelle et les phases néoformées, moins la magnétite. La smectite résiduelle est ensuite isolée du surnageant selon le protocole expérimental du paragraphe 3-1-3.

Caractérisation du gel :

La phase résultant du processus décrit ci-dessus est caractérisée par DRX (figure 3-11 (a)). On constate, pour l'échantillon issu de la montmorillonite, la présence d'une « bosse » diffuse entre vingt et quarante-cinq degrés comparable à celle engendrée par un gel silicaté de synthèse (figure 3-11 (b)). Le gel a été synthétisé suivant la méthode décrite au paragraphe 1-2-2 avec une composition chimique (20 Si, 12 Al et 5 Fe, en pourcentage atomique), proche du gel de SbId (tableau 3-4). L'autre indicateur d'une phase gel est l'augmentation du fond de diffusion aux petits angles. En DRX, la différence entre un gel de silice et un verre de silice est, pour le gel, une montée importante du fond de diffusion, absente dans le cas du verre (Zarzicky, 1982).

La présence d'une importante quantité d'eau dans la phase de genèse d'un gel induit, après séchage, une forte porosité et une faible taille de particules, causes d'une montée du fond de diffusion en DRX. Pour un verre, il y a une absence de porosité liée à une fusion à haute température.

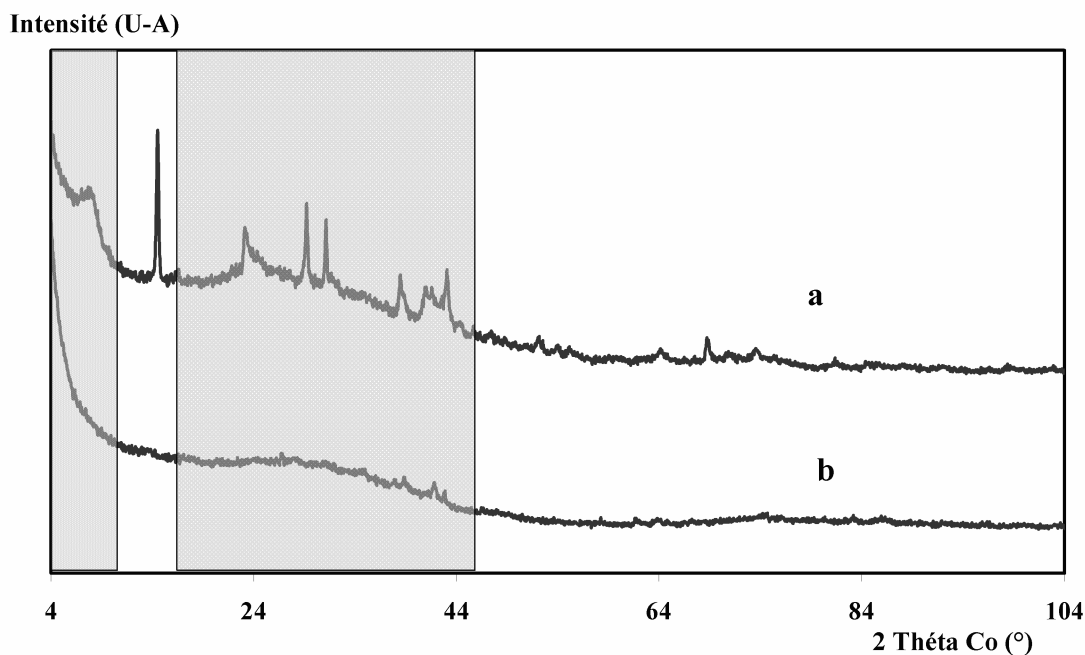
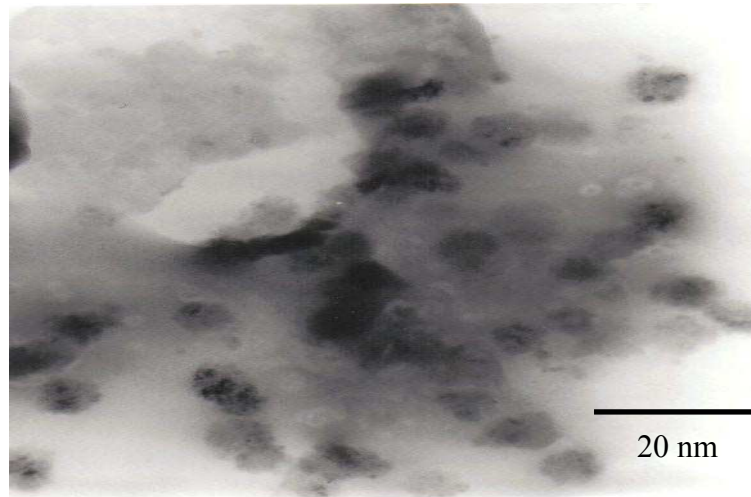


Figure 3-11 : diagrammes de DRX en transmission (a) partie gel de la SWy-2 (b) gel de synthèse Si-Al-Fe. En grisé, les deux parties caractéristiques de la signature d'un gel par DRX : une bosse diffuse centrée sur 30 ° (2 theta Co) ainsi qu'une montée importante du fond de diffusion aux petits angles.

Un gel hydraté s'est donc formé dans les échantillons durant la réaction. Cette phase n'a pu se former qu'au détriment de l'argile de départ et du fer métal.

Cette phase gel est nettement visible en MET (figure 3-12), elle représente une partie très importante de l'échantillon. Elle contient des petits nodules plus ou moins denses ainsi que des cristaux. Il est très difficile d'étudier sa composition chimique au MET car les zones exemptes de cristaux sont trop petites pour obtenir une bonne statistique de comptage. Les analyses chimiques faites néanmoins sont reportées dans le tableau 3-4. Il s'en dégage que la composition du gel est très proche de la composition de l'argile de départ, mais en diffère en deux points : le fer est un peu plus concentré que dans la phase argileuse de départ et les cations interfoliaires sont absents.

a



b



c



Figure 3-12 : images de MET de la phase gel contenant divers cristaux et autres petits nodules denses : (a) et (b) images de la montmorillonite Swy-2 et (c) image de la beidellite SbId.

	Si	Al	Fe	Mg	Na	Ca	K
Argile SWy-2	23.2	8.8	1.2	1.6	0.9	0.3	0
Gel SWy-2	21	12	1.6	1.4	0	0.1	0.3
Argile SbId	26.3	13	0.8	0.3	0.7	1	0
Gel SbId	20	12	5.1	0	0	0	0
Argile Garfield	21	3.2	1.6	0.1	0.3	1	0
Gel Garfield	16	2.4	18.1	2.4	0	0.3	0

Tableau 3-4 : analyse chimique par EDS au MET de la phase argileuse de départ et de la phase gel ; les résultats sont donnés en pourcentage atomique.

La phase gel apparaît donc bien comme un produit de la destruction de la smectite en présence de fer métal, les cations interfoliaires de l'argile de départ n'y étant plus présents.

Par ailleurs, cette phase apparaît comme une « matrice » gel puisqu'on observe au MET la formation de petits nodules et de petits cristaux.

3.1.6 Les phases cristallines néo-formées dans la matrice gel.

Des petits nodules (figure 3-12 (a)) et des phases cristallines sont donc visibles au MET (figure 3-12 (b) et (c)). Les nodules sont difficiles à analyser en raison de leur petite taille (inférieure à cinq nanomètres). Il est difficile de dire si ce sont des phases cristallines ou amorphes. Seules les phases cristallines les plus abouties peuvent être étudiées. A partir de la montmorillonite (figure 3-13), on détecte en DRX, dans le gel la présence des phases cristallines suivantes : smectite résiduelle, quartz, lépidocrocite. La smectite peut avoir échappé à la séparation, tout comme le quartz qui peut avoir été piégé lors de la transformation de l'argile en gel. La lépidocrocite, quand à elle, croît lors de la séparation des phases qui se fait en milieu hydraté en mobilisant certainement, pour sa synthèse, une partie du fer présent dans le gel.

Intensité (U-A)

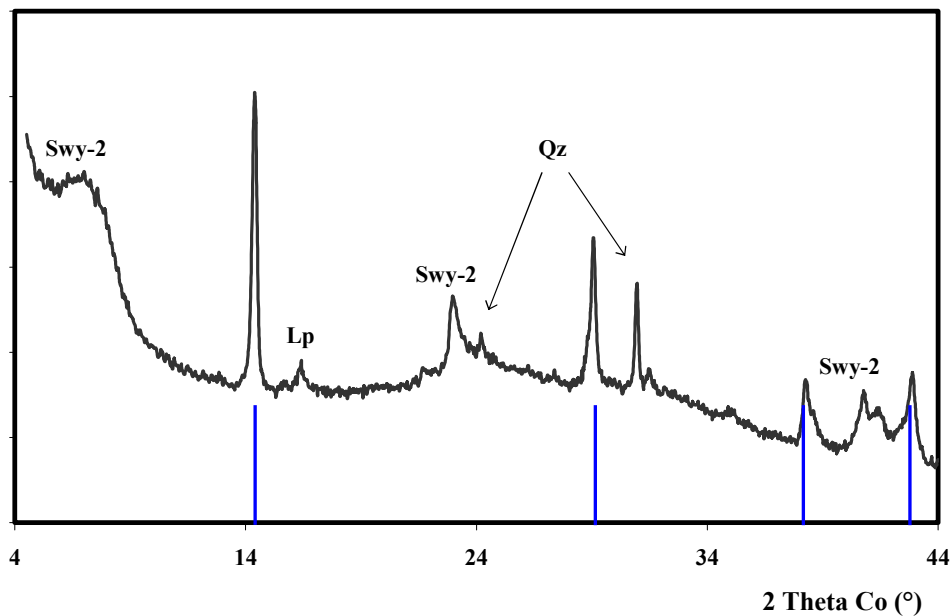


Figure 3-13 : identification des phases cristalline dans le gel de SWy-2. Qz correspond au quartz, SWy-2 à la smectite résiduelle, Lp à la lépidocrocite, en bleu sont notées les réflexions apparues après réaction et non identifiées (les quatre réflexions sont respectivement à 7.12Å, 3.56Å, 2.72Å et 2.45Å).

Mais ce ne sont pas les seules phases. Il reste (figure 3-13) une autre phase néoformée qui diffracte plus que les autres, avec des réflexions à 7.12 Å, 3.56 Å, 2.72 Å et 2.45 Å.

La phase phyllosilicate néoformée :

En anticipant sur sa caractérisation précise (paragraphe 3-2), la valeur élevée de la distance réticulaire de la première réflexion (7.12Å), la rationalité des distances réticulaires des deux premières réflexions (7.12Å, $7.12/2 = 3.56\text{Å}$), et leur coïncidence avec les deux principales réflexions des phyllosilicates 1:1 conduisent naturellement à envisager que cette phase néoformée soit un phyllosilicate. Ceci se confirme par l'analyse chimique au MET qui montre que les quelques particules visibles sur la figure 3-12 (b) et (c) (particules sombres) au milieu du gel sont composées de silicium, d'aluminium et de fer. Cette phase phyllosilicate néoformée est abrégée phase PNF.

La cohabitation de la phase PNF et du gel n'exclut pas la possibilité de sa croissance en solution plutôt qu'à partir du gel. Il est probable que cette phase PNF ait une densité plus proche de celles du gel et de la smectite que de celles de la magnétite et du fer métal ; et qu'elle leur reste donc associée lors du processus de séparation de la phase gel (paragraphe 3-15) où le fer et la magnétite sont éliminés par sédimentation. Par ailleurs, lorsque la smectite résiduelle est éliminée par échange cationique, la nouvelle phase ne restera pas en suspension car ce n'est pas une phase gonflante. La cohabitation du gel et la phase PNF n'apporte donc pas d'indication sur une croissance de la phase PNF aux dépens du gel ou au contraire à l'extérieur du gel.

Deux autres tentatives ont été effectuées pour séparer la phase PNF du gel.

Séparation par densitométrie :

Il n'est pas possible que les phases PNF et gel aient la même densité. La présence de fer dans la phase PNF (de l'ordre de 20 à 30% en masse déterminés par analyse chimique en MET, contre 5-10% pour le gel (tableau 3-4)) et l'organisation cristalline

de cette phase la rend vraisemblablement plus dense que le gel. La séparation densitométrique a donc été tentée pour séparer les deux phases. La liqueur dense choisie est une solution de polytungstate de sodium : densité à saturation dans l'eau de 3.3 (Murray, 1987). Le gel a une densité inférieure à 2.5 qui est celle d'une smectite. En effet, la séparation se faisant en milieu aqueux, le gel est hydraté, sa densité sera intermédiaire entre celle d'un silicate (2.5) et celle de l'eau (1). La phase PNF a une densité entre 3 et 3.5 qui sont celles des kaolinites et chlorites ferrières. En se plaçant à une densité de 2.7 avec le polytungstate de sodium, quelques résidus de magnétite sont séparés ainsi qu'une fraction d'illite (densité 2.7) présente en impureté dans la montmorillonite SWy-2 de départ. S'il est possible de séparer de l'illite du gel, il aurait dû être possible de séparer la phase à 7Å du gel. Ce n'est pas le cas : la phase PNF n'est pas séparable du gel par densitométrie.

La séparation magnétique :

Le principe est schématisé sur la figure 3-14. L'échantillon (matrice gel) mis en suspension circule dans l'entrefer d'un électro aimant où a été placée une grille métallique. Le champ magnétique appliqué est de 1.4 Tesla, le fluide circule pendant six heures. Sous l'influence de ce champ magnétique, les particules magnétiques se fixent à la grille métallique. Les deux fractions, celle qui adhère à la grille et celle restant en suspension, ont été étudiées en DRX. Adhérent à la grille, les dernières particules de magnétite et de fer métal ainsi que des particules de phase PNF toujours accompagnées de gel. La phase PNF et le gel se retrouvent aussi dans l'autre fraction. La technique de séparation magnétique donc aussi à séparer le gel de la phase PNF.

L'impossibilité de séparer la phase PNF du gel, amène à penser que la phase PNF cristallise à l'intérieur de la phase gel. Les photos MEB (figures 3-7 (c) et 3-8 (b) et (c)) confortent cette idée : la phase PNF cristallise dans les amas de gel. Hormis la lépidocrocite formée a posteriori, la phase PNF est la seule phase cristalline à cristalliser dans le gel.

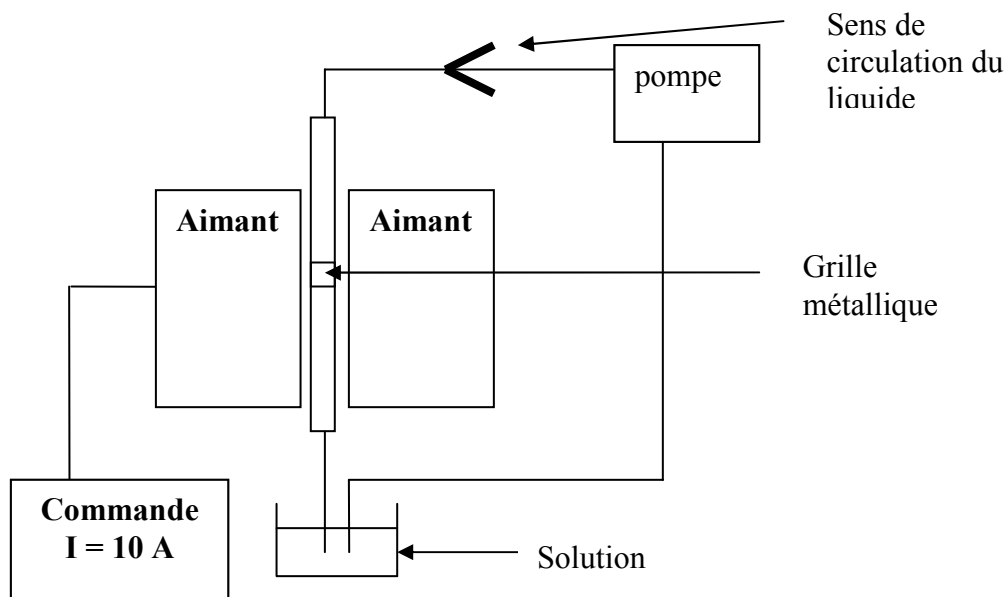


Figure 3-14 : schéma de l'appareillage permettant de faire des séparations magnétiques (Hydrasa, Poitiers).

3.1.7 Conclusion sur les produits de réaction.

La réaction fer métal/smectite en milieu hydraté à 80°C dépend de l'argile de départ. La saponite (SapCa-2) ne réagit pas avec le fer métal alors que les trois autres smectites réagissent systématiquement. Lors de la réaction, le fer métal se corrode, la smectite s'altère, de la magnétite se forme ainsi qu'une matrice gel. La dégradation de la smectite de départ semble différente d'une argile à l'autre, la nontronite réagit davantage que les deux autres.

La magnétite semble se former dans la solution et plus précisément à la surface de particules de fer métal.

Des petites particules (nodules), trop petites pour être analysées en EDS, cristallisent dans la phase gel ainsi qu'une nouvelle phase phyllosilicate (phase PNF). C'est une phase non gonflante de type kaolinite ou chlorite ferrière. Nodules et phase PNF sont indissociables de la phase gel, l'ensemble constituant la « matrice gel ».

3.2. La phase « phyllosilicate néo-formé ».

Rappelons que la phase PNF se caractérise en diffraction des rayons X par un pic à 7,12Å et un autre à 3,56Å (figure 3-13), représentatifs d'une phase serpentine, d'une chlorite ferrifère ou d'un interstratifié chlorite/serpentine. La phase PNF va être caractérisée dans un premier temps en terme de grande famille d'argile (serpentine, chlorite ferrifère, interstratifié chlorite/serpentine,...) et dans un second temps en terme de composition chimique, morphologie et état redox interne. La détermination de l'état redox interne passera par la détermination du rapport fer(II)/fer(III).

3.2.1. Détermination de la phase PNF : phase à 7Å, phase à 14Å ou interstratifié ?

Les feuillets des phyllosilicates 1:1 (chapitre 1-1-1) sont composés d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. Le paramètre de maille suivant c^* (distance basale entre deux feuillets) est d'environ 7,1Å. La réflexion (001) des kaolinites - serpentines est donc proche de 7,1Å et la réflexion (002) est de l'ordre de 3,55Å. Ces deux réflexions sont intenses. L'apparition de deux réflexions à 7,12Å et 3,56Å dans les spectres de DRX amène naturellement à envisager l'appartenance de la phase PNF à la famille des kaolinites ou serpentines. Mais d'autres hypothèses peuvent être formulées : celle d'une chlorite par exemple. Pour une chlorite, la d_{001} est de l'ordre de 14,4Å, la d_{002} 7,2Å et la d_{004} 3,60Å.

Les deux diagrammes étant très ressemblants, la présence des deux phases ainsi que d'un interstratifié (majoritairement composées de l'une de ces deux phases) peut être envisagée.

Intensité (U-A)

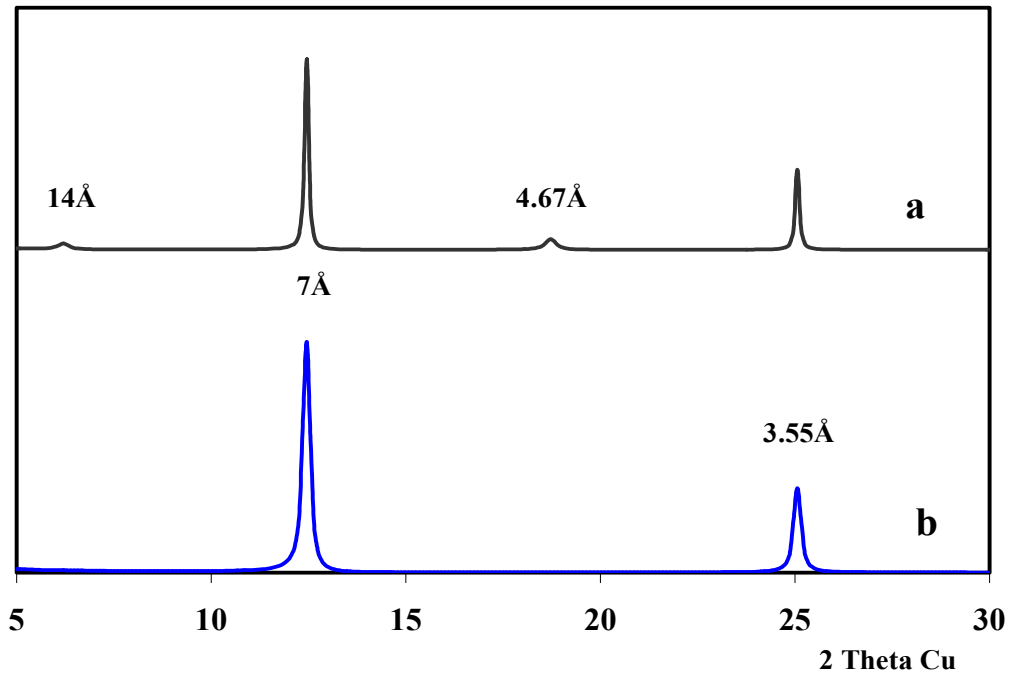


Figure 3-15 : modélisation d'un diagramme de DRX en réflexion (a) d'une chlorite ferrifère et (b) d'une serpentine ferrifère type berthierine.

La description de la phase néoformée par interstratification avec la smectite de départ n'est pas envisageable. Dans un interstratifié (figure 3.16), la position des réflexions dépend du mode d'interstratification. La figure 3-16 montre un mélange 70% de smectite et 30% de phase ferrifère à 7Å. Une différence importante est visible entre le diagramme de phases interstratifiées (courbes (b) et (c)) et celui d'un mélange de deux phases ségréguées (courbe (a)). La phase ferrifère à 7Å donne un pic à 7.2Å pour le mélange de phases ségréguées alors que pour un interstratifié berthierine/smectite, la présence de cette phase donne une réflexion à 7.4Å.

Par ailleurs, dans un interstratifié smectite/serpentine, le changement de distance basale de 15Å (état naturel) à 16.9Å (état glycolé) des feuillets de smectite provoque un changement de position de la réflexion à 7.4Å, ce qui n'est pas observé. Après une saturation à l'éthylène glycol, les réflexions de la phase PNF sont toujours à 7.12Å et 3.56Å, ce qui est caractéristique de la non interstratification de la smectite de départ

avec la phase PNF qu'elle soit de type chlorite ou serpentine (Moore & Reynolds, 1989).

Intensité (U-A)

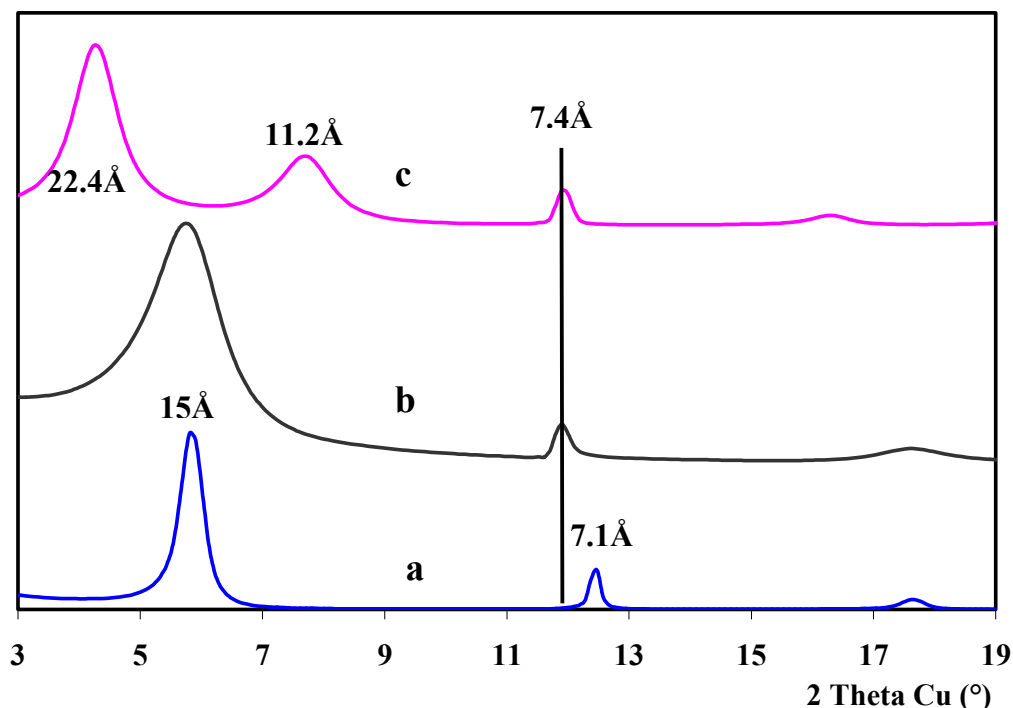


Figure 3-16 : modélisation DRX en réflexion d'un mélange comprenant 70% de smectite et 30% de phase à 7\AA ferrière (type berthierine) dans (a) le cas où les deux phases sont ségréguées, (b) les deux phases sont interstratifiées de façon aléatoire (c) les deux phases sont interstratifiées de façon ordonnée.

La figure 3-17 compare le diagramme X d'un échantillon traité de montmorillonite et le diagramme calculé pour un mélange physique de phases non interstratifiées dans un rapport smectite/serpentine 70% / 30%. La similitude visible entre le diagramme théorique et le diagramme modélisé montre que la phase argileuse néoformée et la smectite de départ ne sont pas interstratifiées. La comparaison a été menée pour une phase à 7\AA de type berthierine, mais elle aurait pu être faite avec une chlorite ferrière. Le résultat aurait été assez identique.

Intensité (U-A)

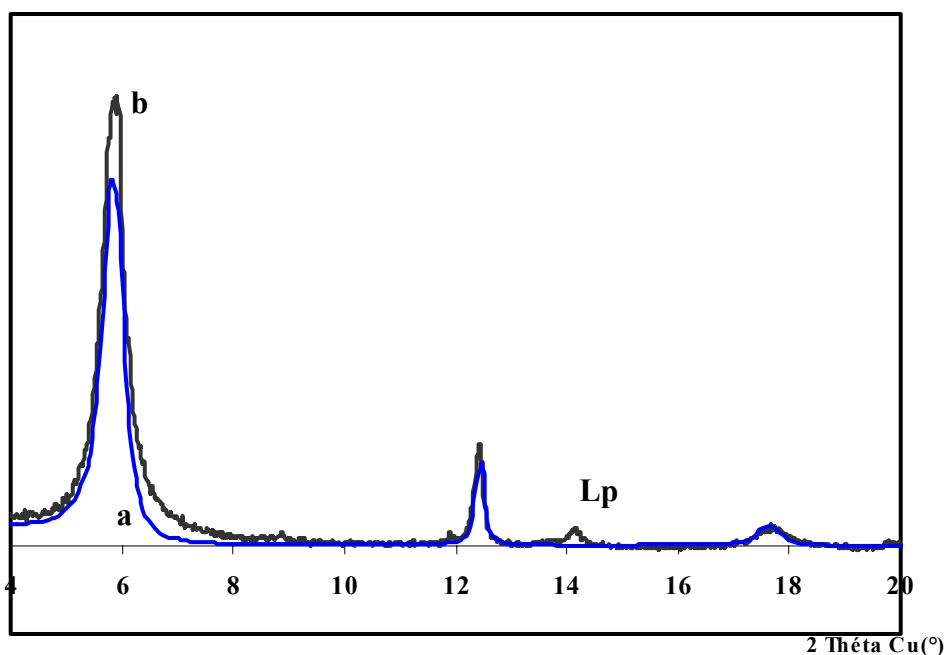


Figure 3-17 : comparaison entre la modélisation d'un mélange entre une phase à 7Å ferrique et une smectite, les deux phases étant ségréguées (a) et le diagramme expérimental de la partie (séparée du fer) de l'échantillon de montmorillonite (b).

Pour les chlorites ferrifères la réflexion (001) à 14.4Å est très faible et les réflexions (002) à 7.2Å et (004) à 3.6Å sont très intenses. La figure 3-15 montre les diagrammes DRX modélisés d'une chlorite très ferrifère (a) en comparaison avec une berthierine ferrifère (b).

Il reste maintenant à déterminer si la phase néo-formée est une phase à 7Å type berthierine (famille des kaolinite/serpentine) ou une phase à 14Å type chlorite ferrifère.

La diffraction des rayons X n'est pas la technique idéale pour lever l'ambiguïté, surtout si les échantillons ne sont pas des phases pures comme c'est le cas pour nos échantillons qui sont des mélanges de gel, de smectite, de phase argileuse néoformée et d'oxydes de fer. Par contre, une phase à 7Å et une phase à 14Å diffèrent fondamentalement lorsque l'on considère leurs groupements hydroxyles (figures 1-2 et 1-3). Une différence forte entre les phases à 7Å et les phases à 14Å est donc prévisible en spectrométrie infrarouge. Les chlorites ferrifères (figure 3-18) ont deux bandes

d'absorption importantes dans la zone d'élongation OH à 3400 cm^{-1} et 3530 cm^{-1} , caractéristiques des feuillets brucitiques (Shirozu, 1980). Les phases à 7Å ferrifères ont au contraire des bandes très faibles dans cette zone : par exemple la greenalite (figure 3-19) avec une petite bande à 3620 cm^{-1} alors que les cronstedtites (figure 3-19) n'ont que des bandes diffuses vers 3510 et 3250 cm^{-1} . Le spectre IR enregistré pour notre échantillon de berthierine naturelle (figure 3-20 (a)) montre également une petite bande à 3620 cm^{-1} et une bande diffuse entre 3540 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} (probablement de l'eau résiduelle présente dans l'échantillon, mise en évidence par une bande à 1640 cm^{-1}).

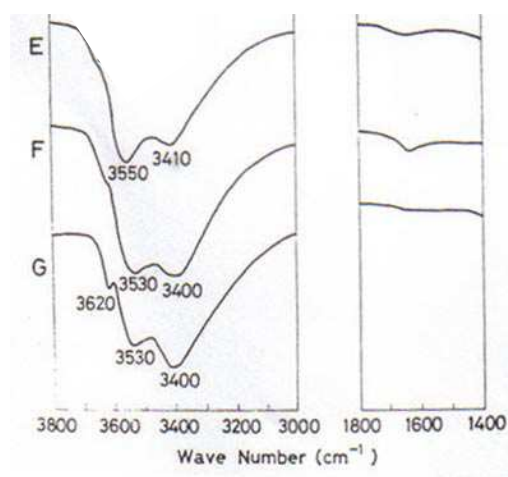
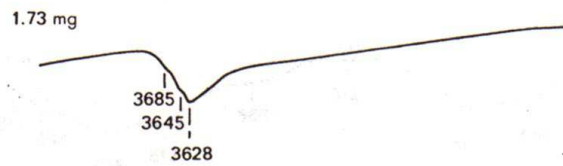
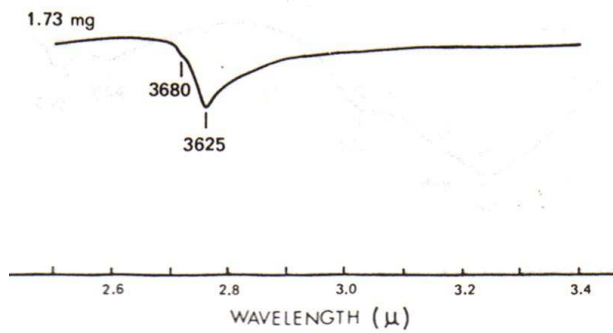


Figure 3-18 : spectre infrarouge d'absorption de chlorites trioctaédriques : (E) Fe,Mg-orthochlorite, (F) Fe-orthochlorite, (G) Fe-orthochlorite. (Shirozu, 1980).

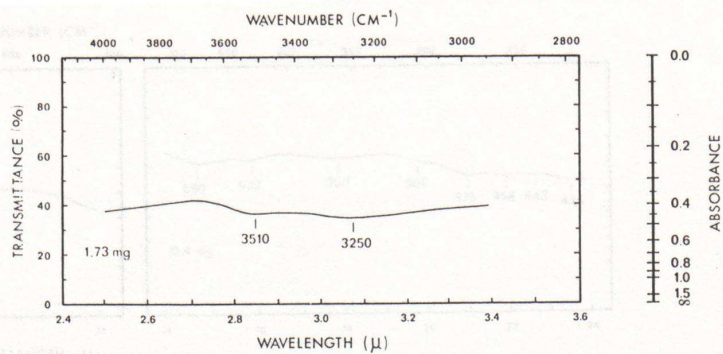
Greenalite
Pourt Arthur, Manchuria



Greenalite
Gilbert, Ma., U.S.A.



Cronstedtite
Litosvia, Bohemia, Czechoslovakia
pure



Cornwall, Great Britain
pure

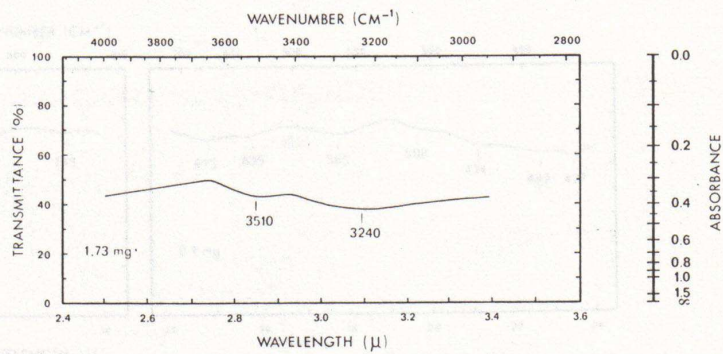


Figure 3-19 : spectres infrarouge en absorption de phases à 7Å : deux greenalites et deux cronstedtites (van der Marel & Beutelspacher, 1976).

Dans nos expériences, le produit brut de réaction (mélange de phases) est inutilisable pour regarder la zone des élongations OH, en raison de la présence de smectite résiduelle qui possède plusieurs bandes de vibration dans la zone 3500-3700 cm^{-1} . Pour essayer de caractériser au mieux la signature infrarouge, l'échantillon sélectionné est celui qui est le plus épuré de la smectite résiduelle, du fer et de la magnétite, et dans lequel la phase PNF est la plus développée en terme de croissance. Il provient de la réaction de la montmorillonite (conditions anoxiques, quarante-cinq jours). L'intensité des bandes dans la zone 2200 – 3800 cm^{-1} est très faible (figure 3-20 (b)). Il est possible d'y identifier une bande liée à l'argile résiduelle (3620 cm^{-1}), mais impossible d'identifier des bandes appartenant à la phase argileuse néoformée. La bosse visible entre 3540 et 3250 cm^{-1} peut être corrélée à la présence d'une bande à 1640 cm^{-1} indiquant la présence d'un peu d'eau. Il n'y a pas de bande à 3530 cm^{-1} ni à 3400 cm^{-1} . La phase argileuse néoformée n'est donc pas une phase à 14Å de la famille des chlorites.

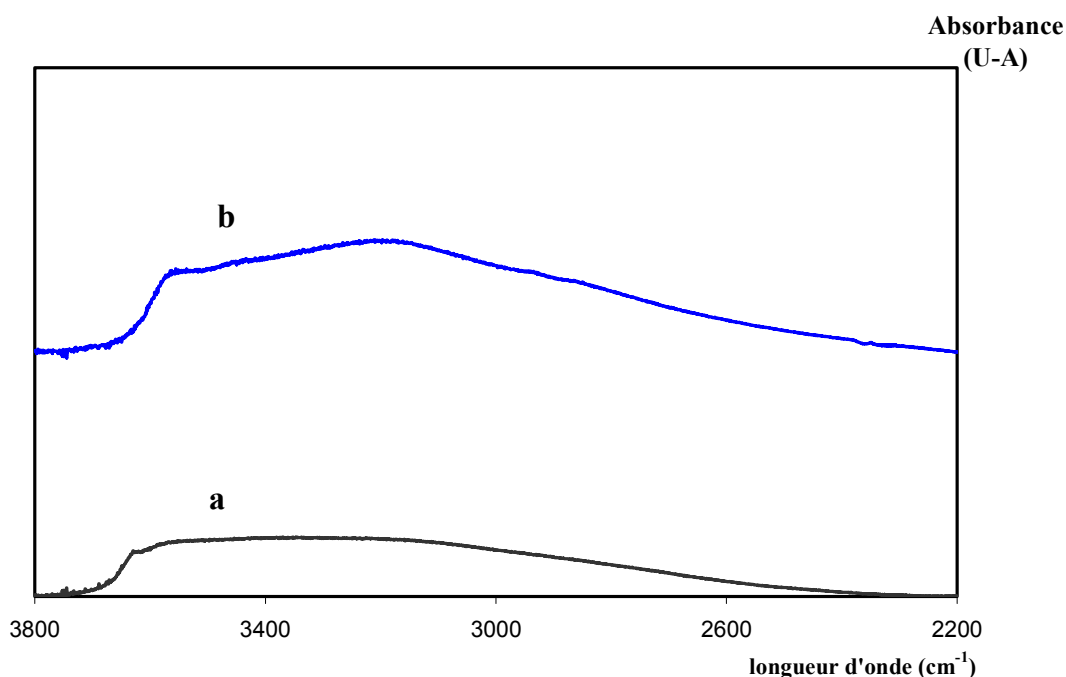


Figure 3-20 : spectre infrarouge par microscope de (a) la berthierine naturelle, (b) de la partie gel plus la phase PNF de l'échantillon traité de montmorillonite SWy-2.

Cette conclusion a été vérifiée par MET-HR. Quelle que soit la morphologie des particules, seuls sont présents des feuillets à 7Å et jamais aucun feuillet à 14Å. La figure 3-21 montre des photos MET-HR de particules de la phase argileuse néoformée. Un agrandissement de l'image haute résolution permet de visualiser les feuillets à 7Å (figure 3-21 (a)). La particule présentée figure 3-21 (b) est accompagnée de son cliché de diffraction, où en tenant compte du grandissement, on peut déterminer l'espacement entre deux feuillets : environ 7Å.

La phase phyllosilicate néoformé est donc une phase à 7Å de la famille des kaolinites-serpentes. Par la suite la phase PNF prendra le nom de phase 7Å.

3.2.2. Place de la phase 7Å dans la famille des kaolinites - serpentines.

La phase argileuse néoformée est donc une phase de la famille des serpentines ferrifères. Cette famille des phases 7Å ferrifères est très diversifiée (chapitre 1.1.2.1.), elle comprend quatre groupes de minéraux : les berthierines, les greenalites, les odinites et les cronstedtites.

L'analyse chimique a été faite par EDS en MET sur les particules de la figure 3-21. Plusieurs zones d'analyse sont choisies pour obtenir une moyenne (tableau 3-5).

Analyse	Si	Al	Fe	Mg	Ca
1	11.4	1.9	24.1	0.2	0.2
2	11.4	2.0	24.0	0.2	0.1
3	11.1	2.4	24.0	0.2	0.1
4	11.0	1.9	24.5	0.2	0.2
5	12.0	2.4	22.6	0.0	0.4
6	11.1	2.3	22.8	0.3	0.5
Moyenne	11.2	2.2	23.7	0.2	0.2
Cronstedtite	9.1	0	36.4	0	0
Berthierine naturelle	10.9	9.2	14.9	2.8	0.0

Tableau 3-5 : analyses chimiques EDS-MET de la phase argileuse néoformée à 7Å correspondant aux particules de la figure 3-21, en comparaison avec la composition chimique de la cronstedtite et d'une berthierine naturelle.

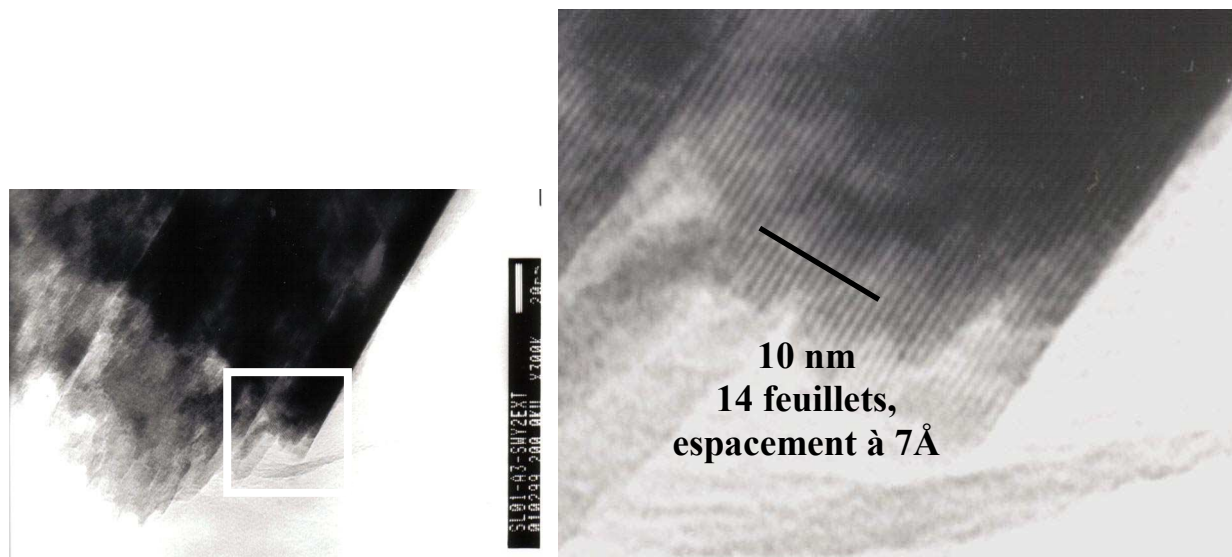


Figure 3-21 (a) : photo MET HR d'une particule de phase argileuse néoformée pour la montmorillonite SWy-2, avec sur le zoom la mise en évidence d'un espacement de 7Å entre les feuillets.

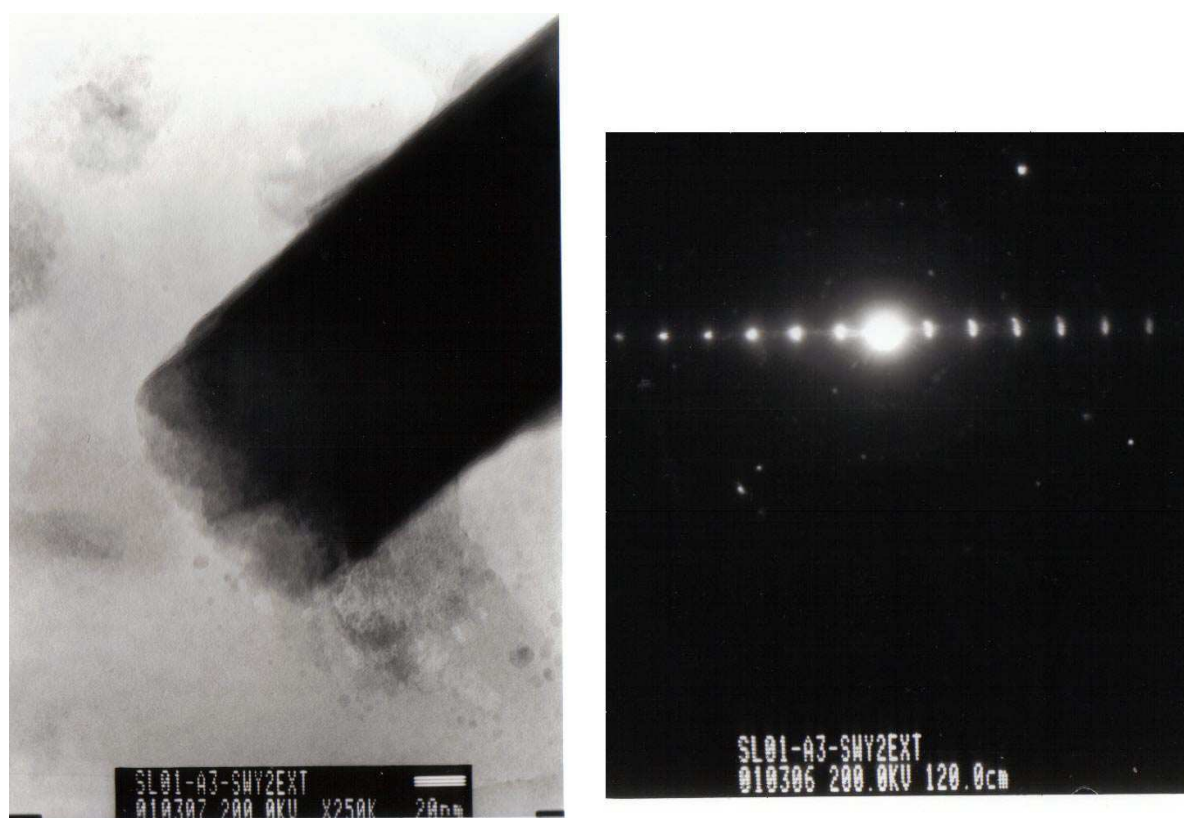


Figure 3-21 (b) : photo MET d'une particule de phase argileuse néoformée de montmorillonite SWy-2, particule positionnée suivant c^* avec le cliché de diffraction correspondant. La distance entre deux taches de diffraction donne un espace entre les feuillets d'environ 7Å.

La concentration en fer est très importante dans ces particules, plus importante que pour la berthierine naturelle. Avec une telle proportion de fer, il est impossible de concevoir une formule structurale autre que trioctaédrique (avec du fer ferreux), considérant additionnellement des substitutions tétraédriques Si^{4+} par Fe^{3+} . La phase à 7Å se rapproche donc des greenalites et des cronstedtites. Pour établir une formule structurale de cette phase, il est nécessaire de déterminer le rapport entre fer ferreux et fer ferrique dans la particule.

Les échantillons sont composés d'un mélange complexe de phases. Même dans les échantillons purifiés, il est impossible de séparer le gel de la phase 7Å. Il est donc impossible d'utiliser des techniques macroscopiques type Mössbauer pour déterminer le rapport fer(II)/fer(III), seule une analyse ponctuelle est envisageable. La technique utilisée est l'EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) en microscopie électronique à transmission.

3.2.3. Caractérisation de la phase 7Å.

a) Phase 7Å issue d'une montmorillonite.

Les particules à analyser sont sélectionnées à partir des observations réalisées en microscopie électronique où deux types de particules sont mises en évidence : des grosses particules et des petites particules.

Pour l'échantillon issu de la montmorillonite SWy-2, les particules de faciès assez comparable à celui de la figure 3-21 (grosses particules) produisent typiquement un spectre EELS (figure 3-22), avec un rapport fer(III)/fer total de 0.46 (tableau 3-6). Plus de 50% du fer dans la structure est donc à l'état ferreux.

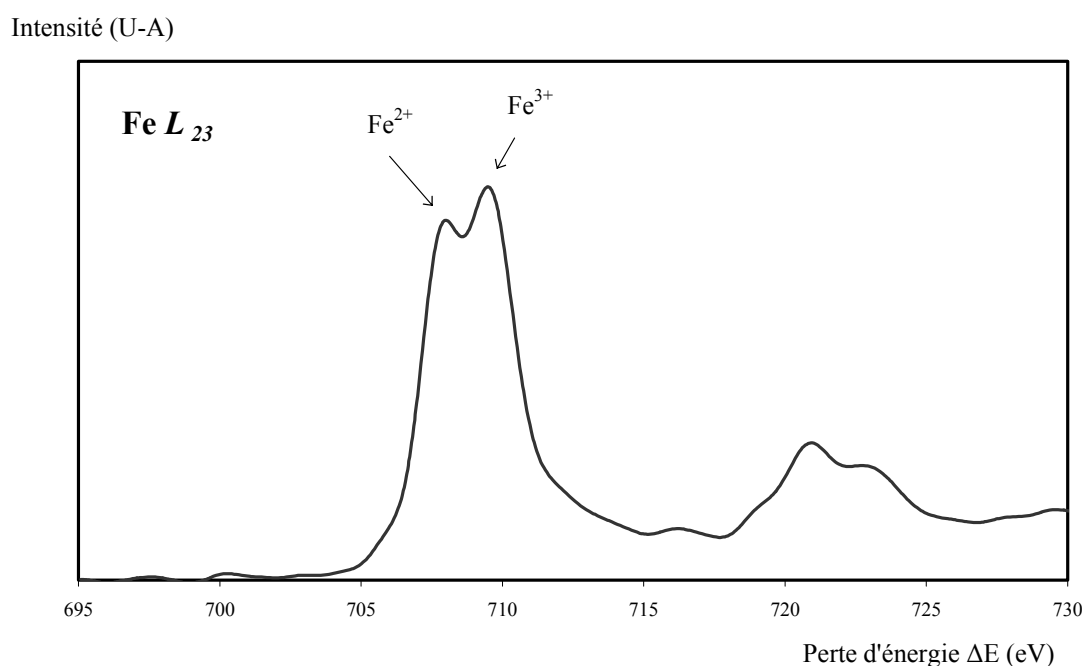
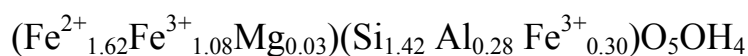


Figure 3-22 : spectre EELS d'une grosse particule de phase 7Å issue de la montmorillonite SWy-2.

Il est donc possible, connaissant le rapport fer ferreux/fer ferrique, de déterminer une formule structurale moyenne des grosses particules de phase 7Å comme celles de la figure 3-21.



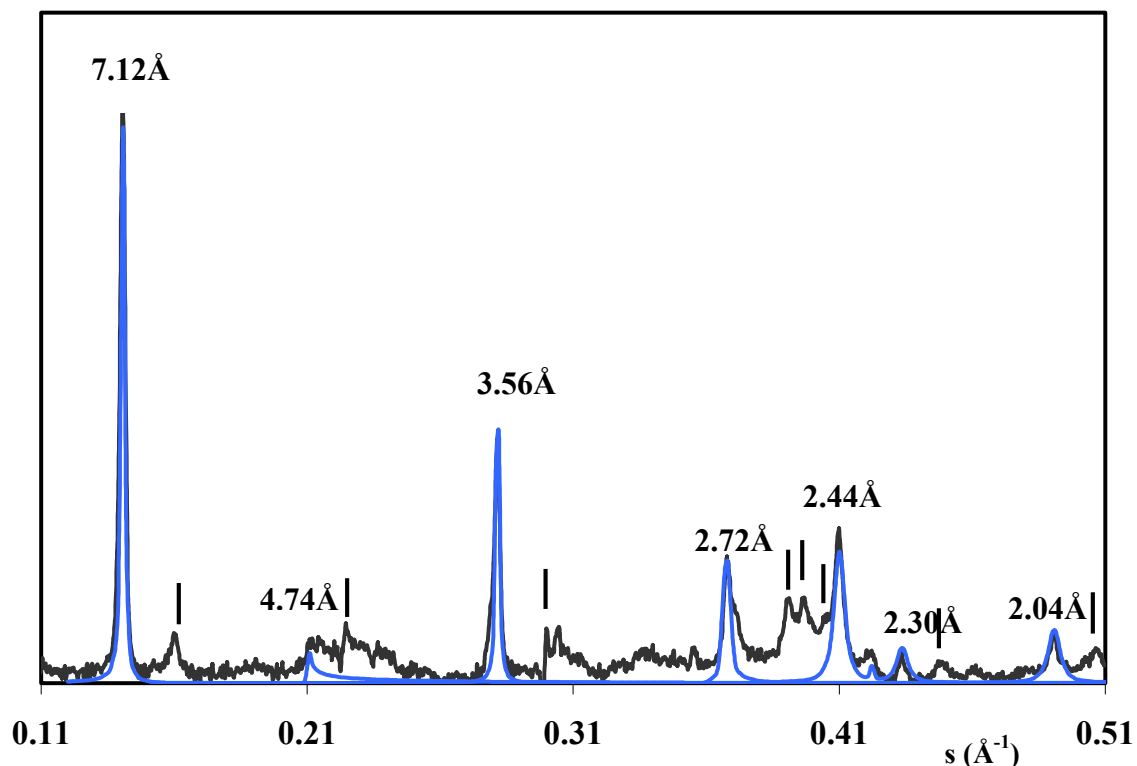
Il s'agit donc d'une argile très ferrifère, mixte dioctaédrique et trioctaédrique. La couche tétraédrique est déficitaire en charges (présence d'aluminium et de fer en sites tétraédriques) ; pour compenser, la couche octaédrique possède un excès de charges. Le rapport Si/Al est le même que celui de la smectite de départ. La formule chimique a été établie en plaçant le silicium et l'aluminium dans les tétraèdres, mais cela n'étant pas suffisant, une partie du fer ferrique a aussi été localisée dans les sites tétraédriques. Cette phase argileuse, qui cristallise dans le gel après déstabilisation de la montmorillonite, est donc proche d'une cronstedtite $(\text{Fe}^{3+}_1\text{Fe}^{2+}_2)(\text{Si}_1\text{Fe}^{3+}_1)\text{O}_5\text{OH}_4$.

Connaissant la formule structurale de la phase 7Å, il est possible de modéliser son diagramme de diffraction X pour le comparer avec le diagramme expérimental de l'échantillon issu de la montmorillonite après séparation (paragraphe 3-1-6). Cette modélisation est faite sur les réflexions (00ℓ), et les bandes (02,11) et (20,13) (figure 3-23). Les paramètres de maille ($a = 5.49\text{Å}$ et $b = 9.51\text{Å}$) permettent une modélisation correcte des réflexions (20.13) à 2.72, 2.44, 2.30 et 2.04Å. Ces paramètres sont très élevés, à titre de comparaison, pour une kaolinite les paramètres sont : $a = 5.15\text{Å}$ et $b = 8.96\text{Å}$, et pour une montmorillonite : $a = 5.2\text{Å}$ et $b = 9.0\text{Å}$. Pour une phase à 7Å, ces paramètres sont très proches d'une cronstedtite ($a = 5.48\text{Å}$ et $b = 9.49$) plutôt que d'une berthierine où a varie entre 5.25 et 5.41Å et b varie entre 9.10 et 9.33Å en fonction de la composition chimique. Les paramètres de maille de la phase 7Å témoignent de la présence du fer(III) en position tétraédrique.

Pour modéliser le diagramme expérimental (figure 3-23), une moyenne de quatre-vingt dix feuillets est nécessaire, ce qui correspond à une phase très bien cristallisée, comme on peut l'observer en MET (figure 3-21) où l'on trouve jusqu'à trois-cent feuillets empilés. Dans le plan (ab), le domaine cohérent utilisé pour la modélisation est aussi important (1000Å), ce qui est l'indice d'une bonne cristallinité.

Le faciès de la phase 7Å décrit ici n'est pas le seul que l'on retrouve dans l'échantillon de montmorillonite.

Intensité (U-A)



réflexions	(001)	(02,11)	(002)	(130,20-1)
distance (Å)	7.12	4.74	3.56	2.72
réflexions	(131,20-2)	(003)	(13-2,201)	(132,20-3)
distance (Å)	2.44	2.37	2.30	2.04

Paramètres de la maille	a	b	d ₀₀₁
	5.49 Å	9.51 Å	7.10 Å

Probabilité de translation aléatoire :	0.13
Translations non aléatoires entre feuillets :	(a/3,0), (a/3,b/3), (a/3,-b/3)
Probabilité des trois translations :	1/3, 1/3, 1/3
Distribution d'empilement des feuillets :	uniforme entre 80 et 100 feuillets
Domaine cohérent moyen dans le plan (a, b) :	1000 Å

Figure 3-23 : modélisation du diagramme de DRX (transmission Cobalt) de la phase argileuse 7Å issue de la montmorillonite SWy-2. Le symbole (|) pointe toutes les réflexions du diagramme n'appartenant pas à la phase 7Å. Le premier tableau donne la position des raies de la nouvelle phase avec les plans cristallographiques correspondants. Les deux autres donnent les paramètres structuraux utilisés pour la modélisation. Les positions atomiques sont placées en annexe 2.

A coté des grosses particules (figure 3-24 gp), on observe au MET la présence de particules beaucoup plus petites (figure 3-24 pp), de l'ordre d'une dizaine de feuillets empilés. Leur composition chimique est moins riche en fer que pour les grosses particules (environ deux fois moins ferrifère). Le rapport fer(II)/fer(III) est aussi très différent : de l'ordre de 20/80 (déterminé par EELS, spectre figure 3-24, résultat tableau 3-6). Il s'agit d'une argile majoritairement dioctaédrique (la formule chimique moyenne de ces particules est donnée dans le tableau 3-7). Le déficit de charges tétraédriques est de -0.23 par demi-maille. Cette phase 7Å est beaucoup plus proche d'une odinite que d'une cronstedtite en terme de composition chimique, de déficit de charges tétraédriques et de rapport fer(II)/fer(III).

b) Phase à 7Å issue des autres smectites.

Pour la beidellite, on retrouve les deux mêmes populations de particules que pour la montmorillonite : les grosses, souvent moins grosses et moins bien organisées que dans le cas de la montmorillonite et les petites particules (figure 3-25). Les chimies moyennes des deux différentes populations sont données dans le tableau 3-7. En composition chimique, les petites particules sont très proches de celles issues de la montmorillonite. Pour les grosses particules, si le rapport fer(II)/fer(III) est similaire à celui déterminé dans les produits de réaction de la montmorillonite (figure 3-25), la proportion totale de fer y est moindre. Ces grosses particules sont bien cristallisées : l'épaisseur moyenne est de l'ordre de 50-100 nm, jusqu'à 150 feuillets empilés ; mais elles sont un peu moins bien cristallisées que pour celles obtenues avec la montmorillonite.

En ce qui concerne le rapport Si/Al, il reste proche du rapport Si/Al présent dans la smectite de départ ; comme il est différent entre les deux argiles (Swy-2 et Sbld), il est différent entre les deux phases à 7Å synthétisées.

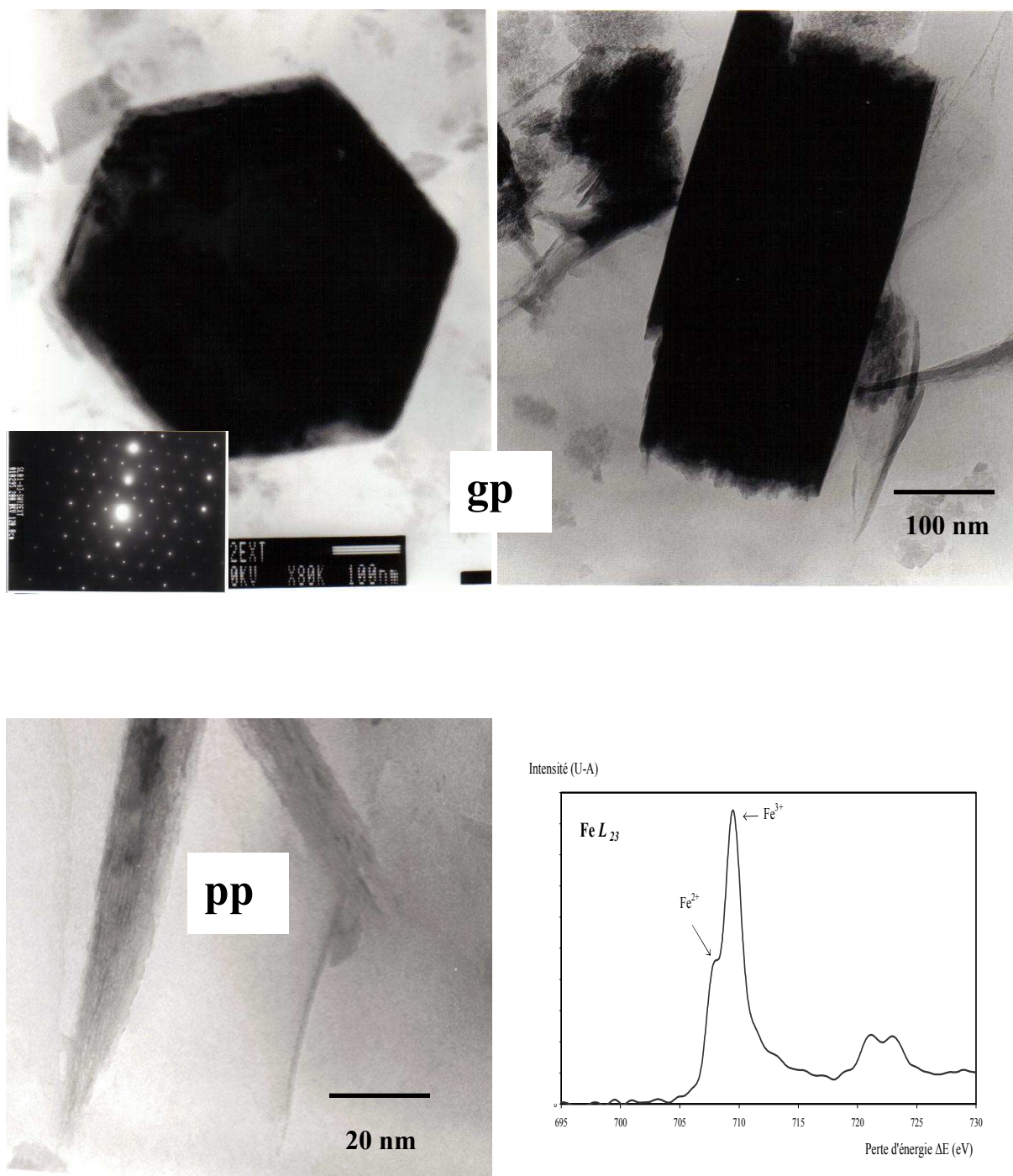


Figure 3-24 : images MET HR de la phase néoformée dans l'échantillon de montmorillonite Swy-2, deux faciès sont mis en évidence, des grosses particules

denses (gp) suivant c^* ou suivant ab et des petites particules moins denses (pp). Le spectre EELS correspond aux particules (pp).

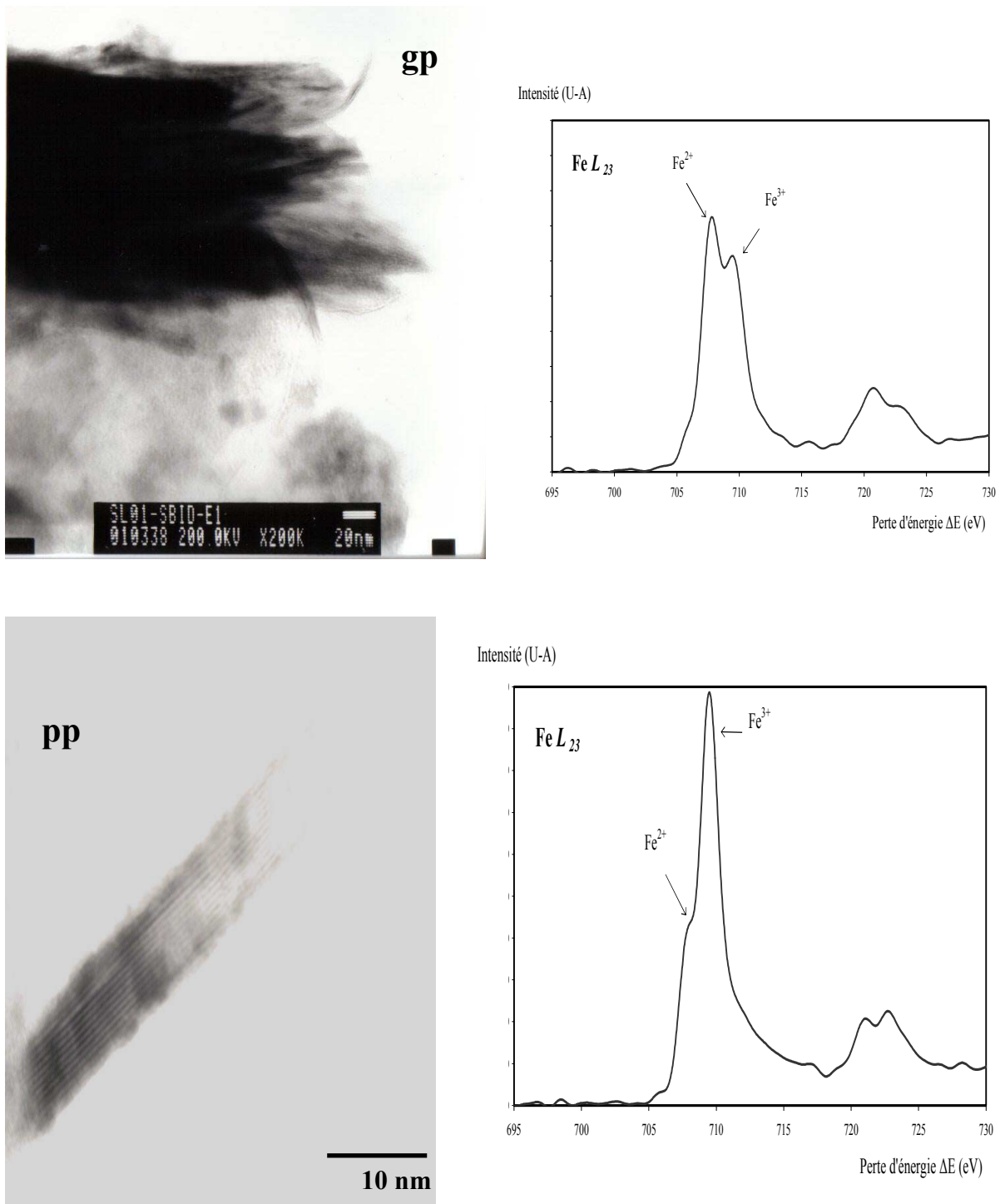


Figure 3-25 : images MET HR de la phase néoformée dans l'échantillon de beidellite SbId, deux faciès sont mis en évidence, des grosses particules denses (gp) et des petites particules moins denses (pp)

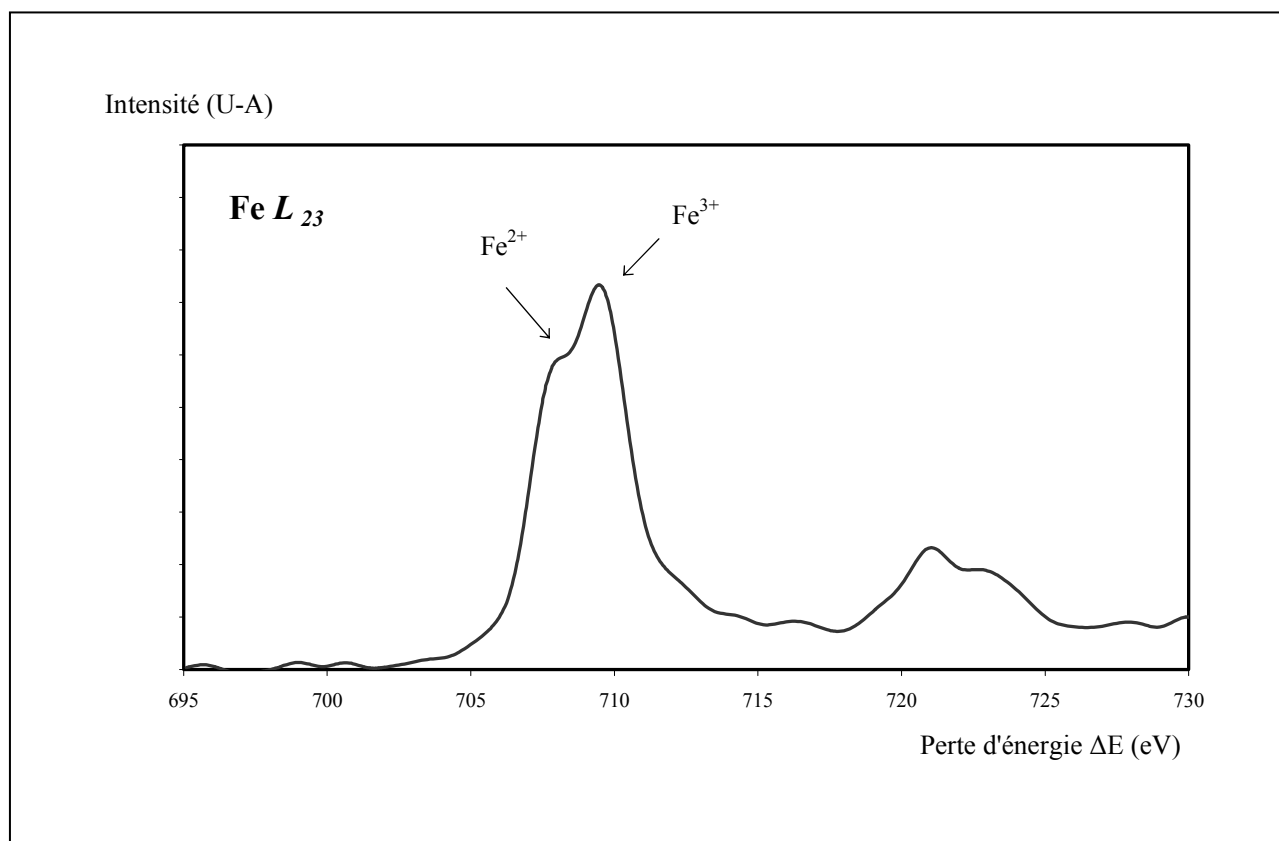
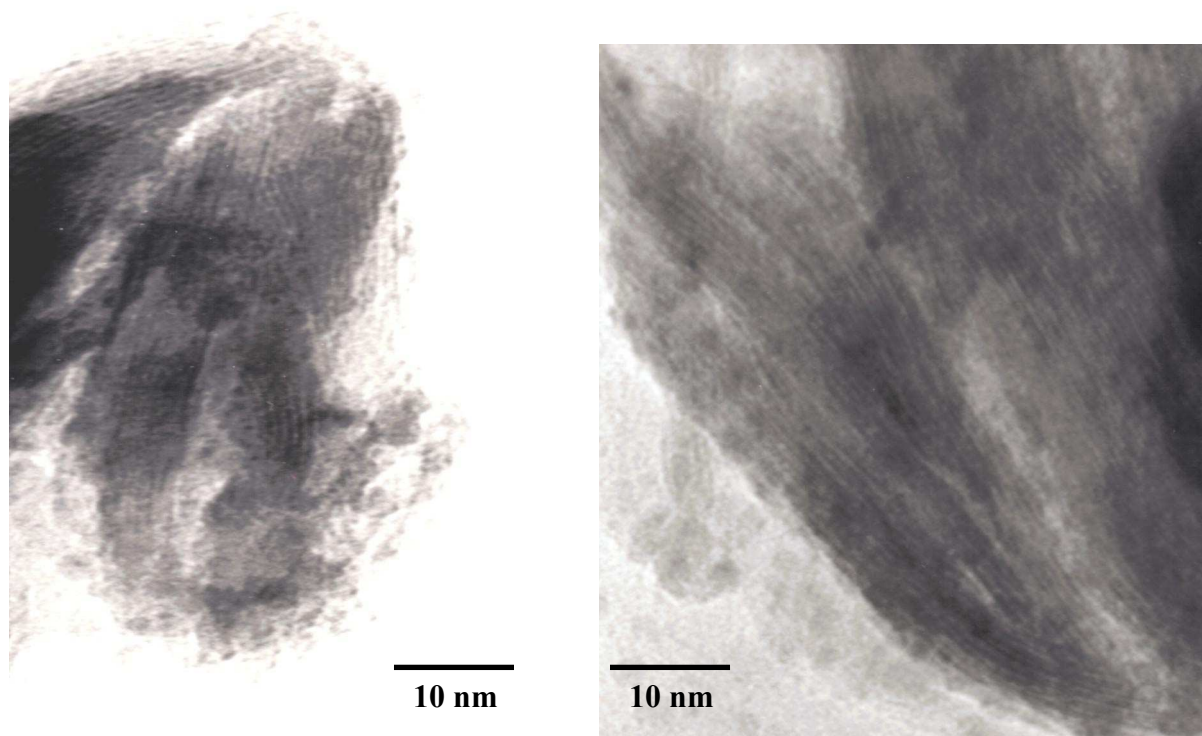


Figure 3-26 : images de MET HR de la phase argileuse néoformée dans l'échantillon de Garfield, un seul faciès a été mis en évidence.

échantillons	Phase à 7Å	Fe ^(III) /Fe _{tot} (EELS)
Swy-2	Grosses particules	0.46
	Petites particules	0.70
SbId	Grosses particules	0.44
	Petites particules	0.78
Garfield	Grosses particules	0.51

Tableau 3-6 : récapitulatif des rapports Fe^(III)/Fe_{total} déterminés en EELS pour les différents faciès de particules de phases à 7Å.

	Phase à 7Å	Si	Al	Fe ³⁺	charge tétra	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Charge octa	Occupation octa
Swy-2	Grosses particules	1.42	0.28	0.30	-0.58		1.08	1.62	0.03	0.54	2.73
	Petites particules	1.77	0.23		-0.23	0.36	1.24	0.53	0.09	0.04	2.22
SbId	Grosses particules	1.3	0.65	0.05	-0.70		1.20	1.55		0.70	2.75
	Petites particules	1.6	0.4		-0.40	0.6	1.27	0.36		0.33	2.23
Garfield	Grosses particules	1.89	0.11		-0.11	0.20	1.11	1.07		0.07	2.36

Tableau 3-7 : formules chimiques des particules des différentes morphologies de la phase 7Å en fonction de l'argile de départ. L'analyse chimique a été faite par EDS en MET et complétée par la détermination du rapport fer(III)/fer total en EELS.

Pour la nontronite, le constat est un peu différent : on ne retrouve qu'une seule population de particules. Ces particules observées au MET sont très nombreuses, riches en fer, « mal cristallisées » (taille moyenne des particules de 5 à 15 nm) (figure 3-26). Leur déficit de charges tétraédriques est très faible et leur rapport fer(III)/fer total est de 0.51. Si on les compare aux grosses particules de phases 7Å observées pour la beidellite et la montmorillonite, ces phases 7Å sont moins riches en fer et avec un rapport fer(III)/fer total du même ordre. Elles sont aussi moins bien cristallisées. La différence de cristallinité, déjà sensible entre la montmorillonite et la beidellite, est très importante pour la nontronite : il est difficile d'observer au MET plus de quinze feuillets sans faute d'empilement dans une particule (figure 3-26), ce qui donne l'impression d'un agrégat de petites particules.

En ce qui concerne la chimie des particules néoformées, le rapport Si/Al est toujours semblable à celui présent dans la phase argileuse de départ. Le rapport fer(II)/fer(III) est proche de 50/50 (tableau 3-7), légèrement plus faible que pour les particules issues de la montmorillonite ou de la beidellite ; mais aucune particule avec un rapport fer(II)/fer(III) de 20/80 n'a été identifiée.

Une autre remarque doit être faite pour la nontronite : les particules de phase 7Å sont les moins riches en fer, alors que c'est la smectite de départ qui contient le plus de fer et que la réaction donne l'impression d'être exacerbée en destruction smectite comme en formation de phase 7Å (voir paragraphe 3-1-3).

3.2.4. Quelques conclusions sur la phase 7Å.

Quelque soit la smectite de départ, la phase phyllosilicate néo-formée est une argile de la famille des kaolinites/serpentes ferrières (empilement de feuillets à 7Å). Ce n'est pas une chlorite ferrière.

Le couplage des deux techniques de caractérisation, indépendantes l'une de l'autre, que sont l'analyse chimique EDS et l'EELS, permet d'obtenir des formules chimiques remarquablement équilibrées électriquement (tableau 3-7). Ces phases 7Å, tout comme les berthierines, les odinites et les cronstedtites, ont systématiquement un déficit de charges tétraédriques compensé par un excès de charges octaédriques, la couche octaédrique étant mixte di-trioctaédrique.

Les phases 7Å issues de la montmorillonite et de la beidellite présentent principalement deux états redox :

- un rapport fer(II)/fer(III) d'environ 50/50 pour les grosses particules (de plusieurs dizaines de feuillets jusqu'à 300 feuillets empilés), avec un déficit de charges tétraédriques très important ;
- un rapport fer(II)/fer(III) de 20/80, pour les petites particules (de l'ordre d'une dizaine de feuillets empilés). Ces particules ont un déficit de charges tétraédriques moins important.

La phase à 7Å issue de la nontronite ne présente qu'un seul état redox avec un rapport (fer(II)/fer(III)) de 50/50 sur des particules de taille moyenne et mal organisées. Le déficit de charges tétraédriques de cette phase 7Å est très faible.

Les phases 7Å 50/50 fer(II)/fer(III) sont proches des cronstedtites et les phases 7Å 20/80 fer(II)/fer(III) sont proches des odinites.

Le rapport Si/Al des phases 7Å est toujours proche de celui de la smectite de départ. Par contre, la quantité de fer semble ne pas être corrélée à celle de la smectite de départ ; au contraire, plus la smectite contient du fer dans sa structure et moins la phase 7Å en contient.

Le nombre de feuillets empilés de cette phase observée en MET est différent : la croissance suivant l'axe c^* est très développée à partir de la montmorillonite, plutôt bien développée à partir de la beidellite et très mal développée à partir de la nontronite. A contrario, la quantité de cristaux est beaucoup plus importante à partir de la nontronite que de la beidellite et de la montmorillonite. Mieux les phases sont cristallisées, plus elles sont ferrifères et plus le fer y est ferreux.

La synthèse de la phase 7Å est donc liée au type de smectite qui se déstabilise, en terme de quantité de phase synthétisée, de germination, de croissance et de chimie. Il faut donc quantifier la réaction de déstabilisation de l'argile pour approcher les paramètres qui vont influencer la cristallisation de la phase 7Å.

3.3. Quantification des phases argileuses.

Une étude quantitative des produits de réaction est importante pour déterminer les facteurs influençant la réaction et donc pour identifier un processus réactionnel. La quantification des phases argileuses est rendue difficile par la variabilité de leur composition chimique. Parmi les méthodes quantitatives disponibles, l'analyse chimique, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour tenter de les quantifier.

3.3.1. Quantification par diffraction des rayons X.

Les travaux de quantification par DRX de cette étude sont basés sur la technique de l'étalon interne (Hillier, 2000), qui est utilisée pour quantifier la smectite résiduelle. La quantification de la phase 7Å est quand à elle obtenue par comparaison de diffractogrammes obtenus sur des mélanges de phases (dans des proportions connues) avec ceux des échantillons étudiés.

a) Méthode de l'étalon interne : quantification de la smectite résiduelle.

La quantification se fait à partir des mesures de l'intensité de réflexions données, entre un échantillon avant réaction, pris comme référence, et un échantillon après réaction.

Les diagrammes de DRX utilisés pour la quantification sont ceux qui sont présentés sur les figures (3-1 à 3-4) ; le corindon est utilisé comme standard. La bande (02.11) est choisie pour la quantification.

Le résultat pour les quatre argiles est présenté tableau 3-8.

Echantillon	% de destruction de la smectite	Quantité de fer structural de l'argile de départ (par maille)
Sap-Ca 2	0%	0.07 (tétraèdre)
SWy-2	45-55%	0.41 (octaèdre)
SbId	55-65%	0.21 (octaèdre)
Garfield	90-95%	3.64 (octaèdre)

Tableau 3-8 : taux de destruction de la smectite obtenu par DRX sur les échantillons traités à quarante-cinq jours en conditions « anoxiques » comparé à la quantité de fer dans la smectite de départ. L'incertitude sur le pourcentage de destruction est de +/- 10%.

Les résultats confirment les observations qualitatives du chapitre 3-2 : la saponite n'a pas subi de destruction et la nontronite est quasi détruite. Pour la beidellite, le taux de destruction évalué est moins élevé (60%) que pour la nontronite (95%) ; pour la montmorillonite, il est de 50%.

La quantification par étalon interne n'a porté que sur la smectite résiduelle, car celle du fer métal résiduel (par la même technique) montre que la quantité de fer détruit est inférieure à l'incertitude de mesure. Aucune mesure précise sur la quantification du fer n'a été apportée.

b) Quantification par mélanges de la phase argileuse néoformée.

La méthode de quantification de la smectite résiduelle ne peut être utilisée pour la quantification de la phase 7Å car elle est initialement absente de l'échantillon.

La quantification de la phase 7Å se heurte à une double difficulté :

- sa composition chimique est éminemment variable d'un échantillon à l'autre et pour un échantillon donné d'une famille de particules à l'autre (paragraphe 3-2) ;
- il est impossible d'isoler la fraction 7Å pure, car il est impossible de la séparer du gel.

La deuxième difficulté peut être contournée. Il existe en effet dans la nature des phyllosilicates 1:1 ferri-fères pouvant simuler la phase 7Å néoformée dans l'échantillon après réaction. C'est le cas, en particulier, de la berthierine (figure 3-27) décrite au chapitre 1-2-1. La première difficulté demeure mais il est possible, par simulation des diagrammes X, d'évaluer l'influence d'une variation de composition chimique sur la distribution d'intensité. Ceci permet, par ailleurs, d'évaluer l'ordre de grandeur de l'erreur commise en assimilant la phase néoformée 7Å à une berthierine naturelle.

Dans un diagramme X, la réflexion (001) de la berthierine ne se superpose à aucune réflexion de la smectite. Par ailleurs, la tête de bande (02,11) de la smectite résiduelle n'est pas perturbée par la présence de berthierine. En effet, en raison de la forte teneur en fer de la berthierine, ses paramètres de maille sont nettement plus grands que ceux de la smectite, la bande (02,11) de la berthierine est donc décalée vers les petits angles par rapport à la même bande de la smectite (figure 3-28). Par ailleurs, l'intensité de la bande (02,11) de la berthierine est beaucoup plus faible que celle de la smectite (figure 3.28).

La méthode de quantification utilisée est la suivante : un mélange 50/50 de berthierine/smectite est réalisé et son diagramme X est enregistré après ajout d'étalon interne (10% de corindon). Les réflexions considérées sont : la réflexion 001 de la phase 7Å (aire de la réflexion : $A_{001\phi7}$), la tête de bande (02,11) de la smectite (aire de la bande : $A_{02,11S}$) et la réflexion (030) du corindon (aire de la réflexion : A_{030C}). La quantification peut être obtenue directement, du rapport :

$$R1 = (A_{001\phi7} / A_{030C})_{\text{expérimental}} / (A_{001\phi7} / A_{030C})_{\text{mélange}}, \text{ (tableau 3-9).}$$

Elle peut aussi être évaluée indirectement à partir du rapport :

$R2 = (A_{001\phi7} / A_{02,11S})_{\text{expérimental}} / (A_{001\phi7} / A_{02,11S})_{\text{mélange}}$; connaissant la proportion de smectite résiduelle dans l'échantillon (tableau 3-9). L'incertitude sur la quantification de la smectite de départ s'ajoutant à celui de la phase 7Å, elle est plus importante dans cette deuxième approche.

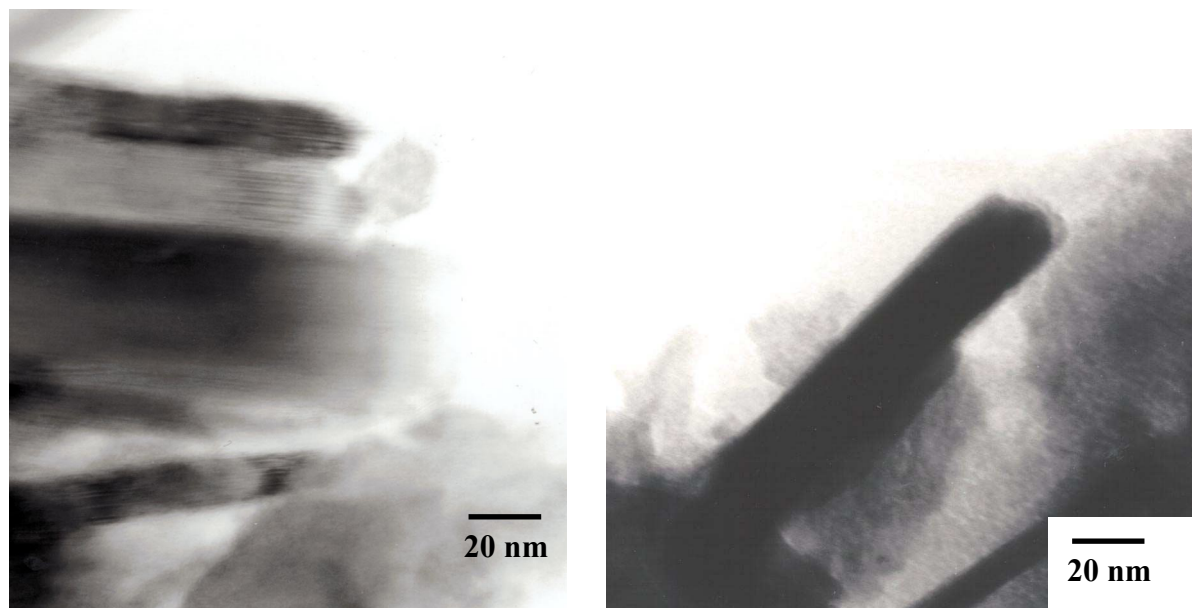


Figure 3-27 : images MET de la berthierine naturelle. La cristallinité est proche de celle de nos phases argileuses néoformées.

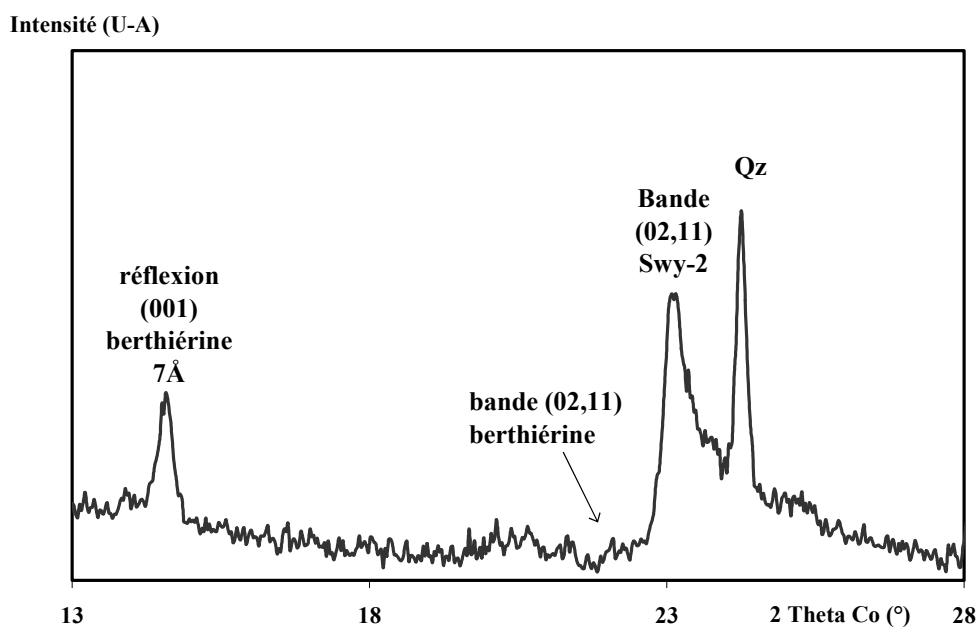


Figure 3-28 : DRX en transmission d'un mélange 50/50 de berthierine naturelle et de montmorillonite SWy-2 (la berthierine naturelle contient 20% de goethite en impureté, il en sera tenu compte dans la quantification).

Le tableau 3-9 ci-dessous résume les résultats de l'évaluation massique de phase 7Å créée par rapport à cent grammes de smectite de départ.

Les deux méthodes d'évaluation conduisent à des résultats assez proches, sauf à partir de la nontronite où la quantité de smectite résiduelle étant faible, l'incertitude de mesure est plus importante.

Masse de phase 7Å pour 100g de smectite de départ Echantillons	D'après R1 (en grammes)	D'après R2 (en grammes)
SWy-2 (peu de phase à 7Å)	Entre 0 et 10	Entre 0 et 15
SWy-2 (gros cristaux de phase à 7Å)	Entre 30 et 50	Entre 30 et 60
SbId	Entre 30 et 40	Entre 30 et 50
Garfield	Entre 75 et 90	Entre 80 et 100

Tableau 3-9 : quantification de la phase 7Å néoformée par DRX. Le résultat est donné en masse (grammes pour 100g de smectite de départ), sous forme de fourchettes obtenues sur une statistique d'une demi douzaine d'expériences.

Afin d'évaluer le rôle de la composition chimique sur l'intensité diffractée, la simulation de la réflexion (001) d'une phase 7Å a été effectuée pour les différentes compositions rencontrées précédemment ; c'est-à-dire :

- Cronstedtite typique (chapitre 1-1-3) ;
- (GP) grosses particules issues de la déstructuration de SWy-2 ;
- échantillon naturel de berthierine (chapitre 1-2-1) ;
- (PP) petites particules issues de la déstructuration de SWy-2 ;
- odinite typique (chapitre 1-1-3).

Ces échantillons ont un contenu en fer global décroissant. Les diagrammes X sont représentés sur la figure 3-29.

On peut noter une variation d'un facteur trois de l'intensité de la réflexion (001), due à la seule variation de la composition chimique. Le choix de la berthierine pour les mélanges correspond à une intensité « moyenne » (figure 3-29). L'erreur d'évaluation pour un échantillon dont la phase 7\AA ne serait composée que de grosses particules (ce qui n'est pas le cas) serait de l'ordre de 50%.

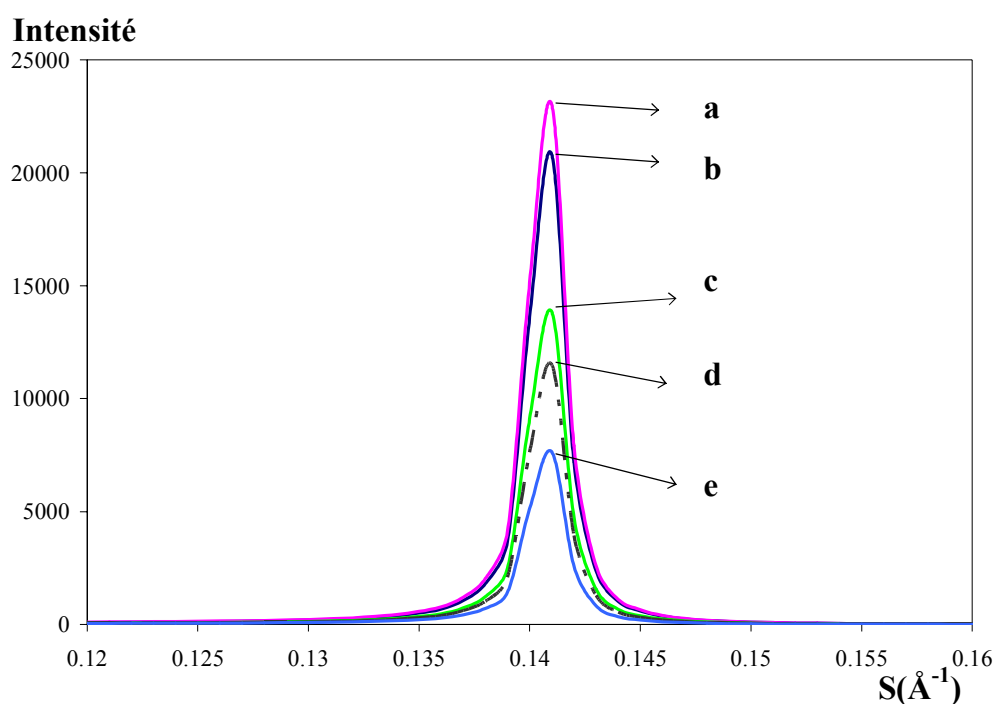


Figure 3-29 : modélisation de la réflexion (001) à 7\AA , pour (a) cronstedtite, (b) GP, (c) berthierine, (d) PP et (e) odinite. Seule une variation de composition chimique a été introduite dans la modélisation.

c) Bilan global de réaction des quatre smectites.

Le silicium et l'aluminium présents dans les smectites initiales se retrouvent en fin de réaction dans l'une des trois phases suivantes : smectite résiduelle, phase 7Å ou gel. Les masses de smectite résiduelle et de phase 7Å étant connues, il est possible de faire le bilan atomique, et, par différence, de déterminer la quantité de Si et Al devant se trouver dans le gel. Le tableau 3-10 présente ce bilan :

	Smectite de départ			Smectite résiduelle		Phase 7Å		Gel	
	Si	Al		Si	Al	Si	Al	Si	Al
SWy-2	8.0	3.0		4.0	1.5	1.4	0.5	2.6	1.0
Garfield	7.2	1.0		0.4	0.05	4.1	0.65	2.7	0.3

Tableau 3-10 : bilan atomique pour deux échantillons, l'un issu de la montmorillonite ayant synthétisé une grande quantité de phase 7Å (50% de SWy-2 détruite et 50g de phase 7Å formée pour 100g de SWy-2 au départ) et l'autre de la nontronite (95% de Garfield détruite et 90g de phase 7Å synthétisée pour 100g de Garfield au départ).

Ce tableau appelle trois observations. La première est que même imparfaite, la quantification de la smectite résiduelle et de la phase 7Å ne conduisent pas à des résultats aberrants (plus de Si et de Al dans la phase 7Å et la smectite résiduelle qu'initialement). La seconde est que ces proportions de phase gel sont cohérentes avec les observations MET : les cristaux observés sont entourés d'une matrice de gel, la masse de gel est donc non négligeable dans les échantillons. La troisième est qu'une telle quantité de gel est cohérente avec l'observation du diagramme de diffraction X des échantillons de matrice gel (figure 3-11).

3.3.2. Confirmation de la méthode de quantification de la smectite résiduelle.

Les résultats obtenus par la méthode de quantification par DRX avec étalon interne ont été vérifiés par la mesure de la CEC de la phase argileuse et par spectrométrie infrarouge.

a) Mesure de Capacité d'Echange Cationique.

Il est possible de mesurer la CEC d'un échantillon traité et, par comparaison à celle d'un échantillon non traité, de quantifier la quantité de smectite résiduelle. En effet, les smectites ont une capacité d'échange cationique importante (de l'ordre de 100 meq/100g d'argile calcinée) alors que les autres phases en présence (fer, magnétite, gel, phase à 7Å) n'ont qu'une capacité d'échange cationique de l'ordre de 1 à 5 meq/100g. La quantité de cations absorbés par l'échantillon sera donc essentiellement proportionnelle à la quantité de smectite résiduelle.

La mesure de CEC a été effectuée pour un échantillon non traité comprenant 1/3 d'argile et 2/3 de fer métal ; et pour un échantillon d'argile traitée. Ces deux mesures ont été faites pour la SWy-2 et la Garfield. L'expérience a été renouvelée plusieurs fois pour la SWy-2 afin de vérifier la reproductibilité de l'expérience. En mesurant la concentration en cuivre (élément utilisé pour l'échange cationique) dans la solution de départ, dans l'échantillon d'argile non traité et dans l'échantillon d'argile traité, il est possible de déterminer la quantité d'argile résiduelle dans l'échantillon traité. Pour cela, on considère que seule la smectite possède une capacité d'échange cationique.

La CEC d'un échantillon contenant un gel Si-Al-Fe de synthèse montre que le gel n'absorbe que très peu le cuivre (tableau 3-10).

Pour la montmorillonite SWy-2, le taux de destruction est de l'ordre de 45 ± 5 % (tableau 3-10), ce qui est assez proche des résultats issus de la diffraction.

L'incertitude expérimentale de 5% ne tient compte que de l'incertitude de mesure et de la reproductibilité de l'expérience. La faible CEC du gel et de la phase 7Å n'est pas prise en compte, puisqu'elle n'est pas quantifiée. L'incertitude sur la quantité d'argile détruite est donc certainement sous-évaluée.

	Concentration en cuivre ppm	CEC meq pour 100g d'échantillon	% d'argile détruite
Solution de départ	921		
A partir de SWy-2 test1	615	13	41
A partir de SWy-2 test2	630	17	44
A partir de SWy-2 test3	639	17	45
A partir de SWy-2 test4	645	16	47
A partir de SWy-2 test5	627	18	43
SWy-2 référence	405	31	
A partir de Garfield test1	930	0	100
Garfield référence	390	30	
Gel SiAlFe référence	884		

Tableau 3-10 : résultats de la mesure de CEC pour l'échantillon traité de SWy-2 et de Garfield, la référence et la solution de départ.

Pour la Garfield, la quantité d'argile résiduelle est trop faible pour que l'absorption de cuivre soit significative. Entre 95 et 100% de l'argile de départ sont détruits.

La mesure de la CEC ne sera effectuée que sur ces échantillons et ne pourra pas être mise en place systématiquement : pour obtenir une mesure correcte, 600mg d'échantillon traité sont nécessaires, ce qui représente une quantité importante. Le

résultat obtenu par CEC pour les échantillons étudiés confirme la quantification faite par DRX.

b) Etude en spectroscopie infrarouge.

L'évaluation du taux de destruction de la smectite a aussi été confirmée par infrarouge. Pour que l'infrarouge soit une technique quantitative de caractérisation, il est impératif de travailler en pastille de KBr avec des quantités fixes d'échantillon. Une comparaison est menée pour la SWy-2 entre l'échantillon traité et l'échantillon de référence.

La zone du spectre IR sélectionnée :

Les réflexions les plus souvent étudiées dans les smectites sont liées aux bandes de vibration des OH (Grauby *et al.*, 1993, 1994 ; Muller *et al.*, 1997 ; Petit *et al.*, 2002 ; Fialips *et al.*, 2002 ; Madejova & Komadel, 2001 ; etc.). Les bandes de vibration des OH des smectites sont visibles principalement dans deux zones du spectre infrarouge : la zone des elongations OH entre 3400 et 3800 cm^{-1} et la zone des déformations angulaires OH entre 800 et 1000 cm^{-1} . Mais l'utilisation du KBr dans la préparation des pastilles s'accompagne de la présence d'eau dont certaines fréquences de vibration sont visibles vers 3400 cm^{-1} (figure 3-30). La zone des elongations OH n'est donc pas compatible avec la nécessaire utilisation de KBr. La zone des déformations angulaires des OH n'est en revanche pas perturbée par des vibrations liées à l'eau. Dans cette région du spectre, les bandes de l'argile sont localisées entre 850 cm^{-1} et 950 cm^{-1} . Les trois bandes de la smectite identifiées dans cette zone (figure 3-30) sont définies comme étant des vibrations Al-Al-OH (920 cm^{-1}), Al-Fe-OH (880 cm^{-1}) et Al-Mg-OH (850 cm^{-1}) pour la SWy-2 (Vantelon *et al.*, 2001).

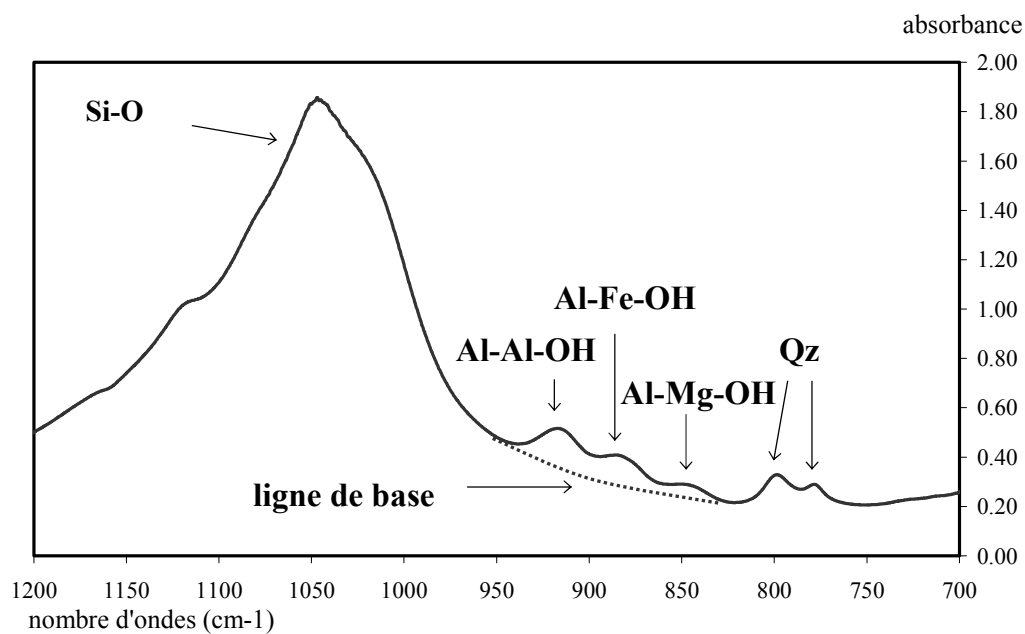
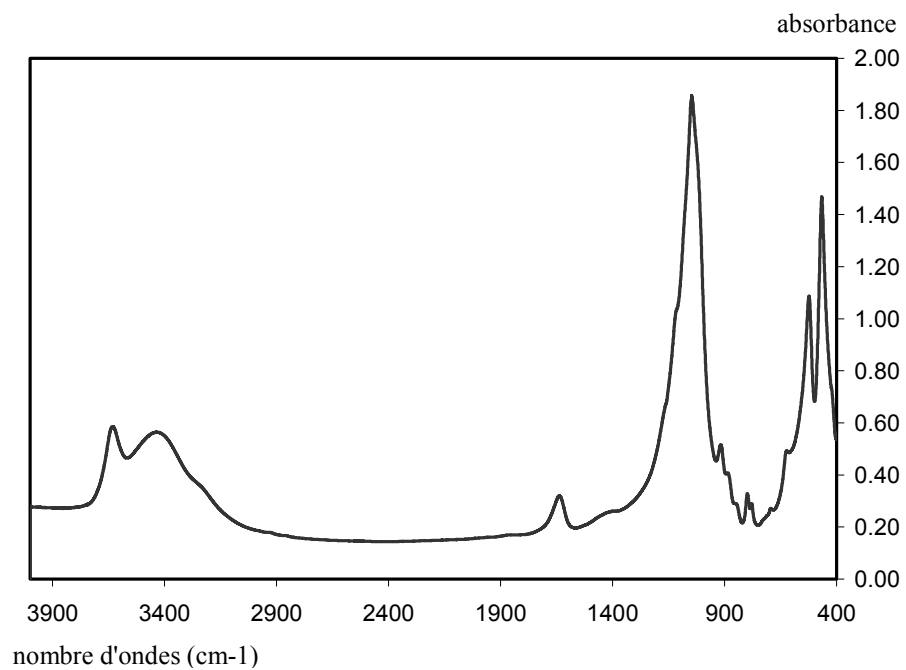


Figure 3-30 : spectre infrarouge de la SWy-2, zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 700 à 1200 cm^{-1} .

Déconvolution des bandes de vibration des déformations angulaires OH pour l'échantillon traité provenant de la montmorillonite SWy-2 :

L'échantillon est étudié dans sa globalité. La zone entre 820 et 950 cm^{-1} est déconvoluée après soustraction d'une ligne de base extrapolée (figure 3-30) pour l'échantillon traité et la référence (figure 3-31). Les aires des trois pics sont données dans le tableau 3-11. Pour la SWy-2, il semble que ces trois pics représentent l'ensemble des bandes des déformations angulaires OH détectables.

Sur la somme des trois bandes, 42% de la smectite de départ ont été détruits. Ce résultat est très proche de ceux déterminés par DRX et par CEC.

L'infrarouge permet d'avoir une vision plus précise en considérant, bande par bande, la différence entre les échantillons avant et après réaction. Les bandes Al-Fe-OH semblent proportionnellement plus affectées que les bandes Al-Mg-OH, et encore plus que les Al-Al-OH. Il semble donc que l'environnement du fer octaédrique soit davantage perturbé que celui des autres cations octaédriques.

	SWy-2 référence		SWy-2 après réaction		% de SWy-2 résiduel
	Position (cm^{-1})	Aire du pic	Position (cm^{-1})	Aire du pic	
Al-Al-OH	916	5.04	917	3.40	67.5
Al-Fe-OH	882	4.56	884	2.20	48
Al-Mg-OH	848	1.87	852	1.09	58
Total		11.47		6.69	58

Tableau 3-11 : décomposition des bandes de vibration des déformations angulaires OH de la SWy-2 correspondant à la figure 3-31.

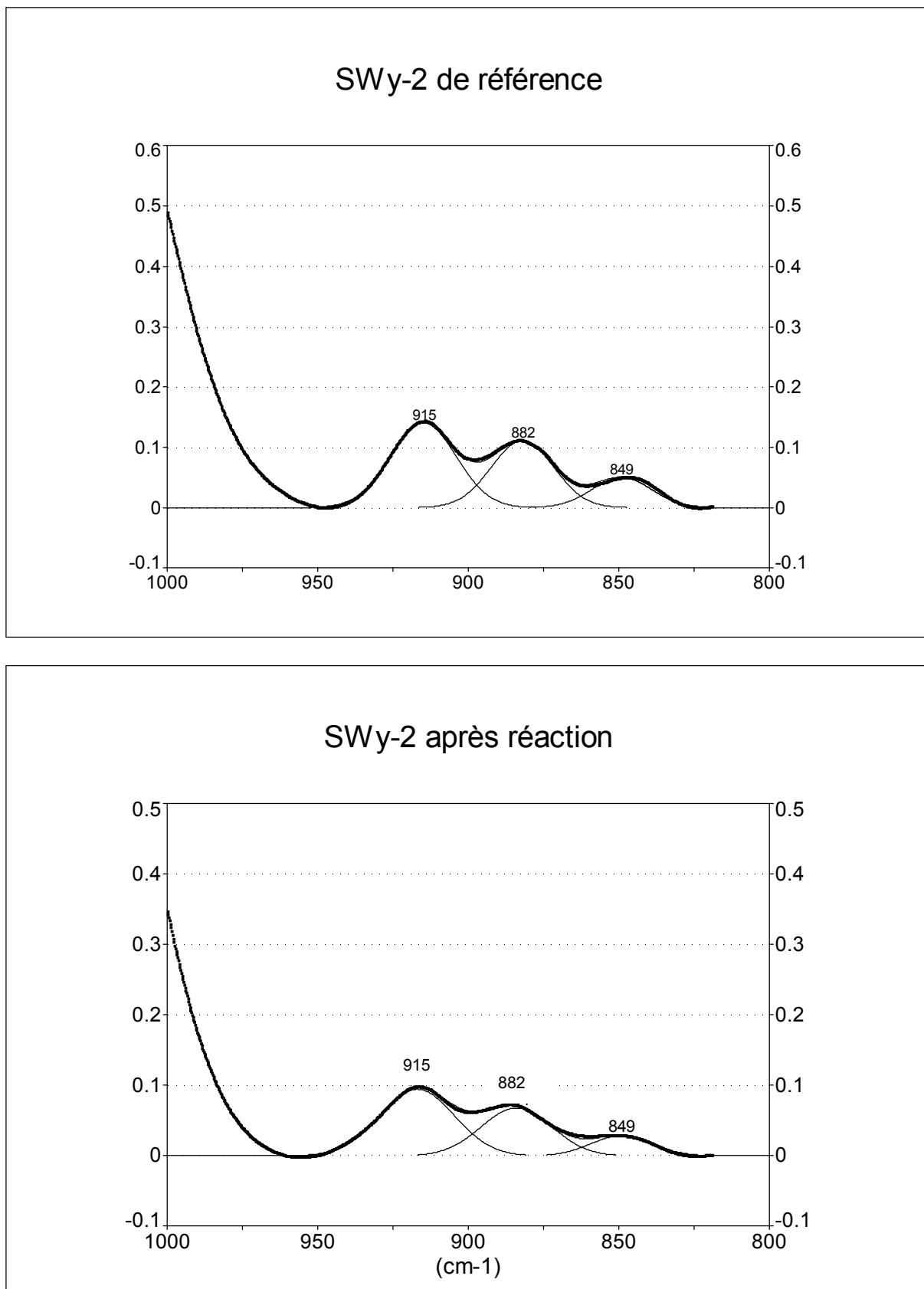


Figure 3-31 : décomposition des bandes de vibration de la montmorillonite SWy-2 (a) de référence (b) après réaction, dans la zone des déformations angulaires OH.

La quantification par infrarouge donne des résultats intéressants, mais dans ce calcul, il n'est pas tenu compte de l'influence éventuelle, dans les zones des déformations angulaires OH, du gel et de la phase argileuse néoformée. Leur contribution est diffuse (figure 3-32 courbes (b) et (c)) mais existe tout de même. De plus, la définition de la ligne de base, bien qu' identique pour les deux échantillons, est arbitraire.

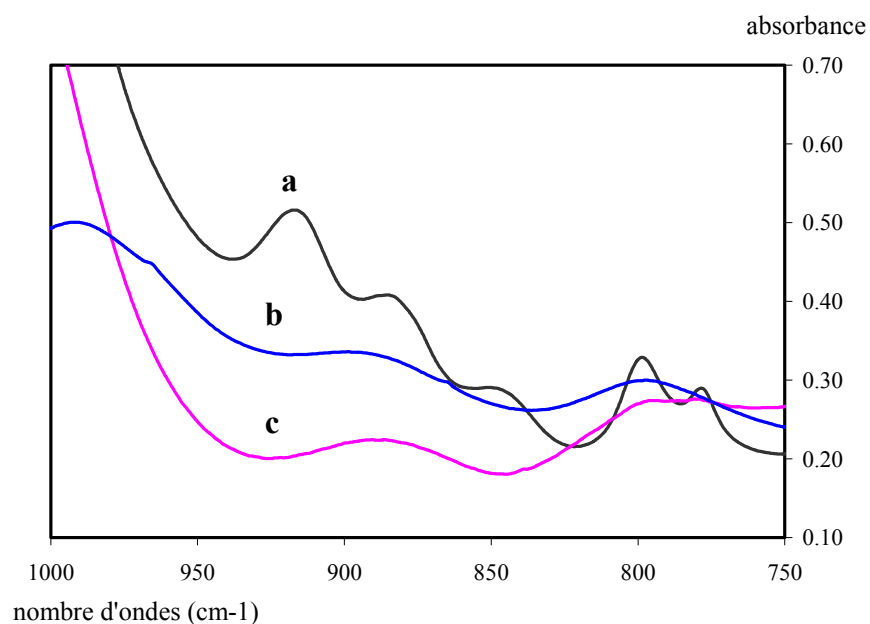


Figure 3-32 : comparaison des bandes de vibration des OH de (a) la SWy-2, (b) la berthierine naturelle et (c) un gel Si-Al-Fe de synthèse.

3.4. Evolution de la réaction globale : destruction de l'argile de départ et néoformation de la phase 7Å.

Les produits de réaction étant identifiés et la quantification des phases argileuses (smectite résiduelle et phase 7Å) étant décrite, la cinétique de la réaction peut maintenant être considérée ainsi que le rôle de certains paramètres comme la nature de la smectite de départ, le pH et l'état redox.

3.4.1. L'étude cinétique.

Pour les quatre échantillons étudiés, une étude cinétique a été effectuée, les échantillons étant mis en réaction pour des durées allant de cinq jours à trois mois. La smectite résiduelle et la phase argileuse néoformée ont été quantifiées une fois les réactions arrêtées.

La destruction de l'argile de départ :

La détermination de la quantité de smectite résiduelle nous permet de suivre la cinétique de déstabilisation de la phase argileuse (figure 3-33). La saponite n'est pas présentée en raison de son absence de réaction. Dans tous les cas, la réaction de destruction de l'argile est importante dans les premières semaines, la plus grande partie de la destruction se faisant avant quarante-cinq jours. La réaction semble ensuite atteindre un palier.

Pour la montmorillonite, un essai a été mené sur deux ans. La présence d'oxydes de fer type « hématite » sur le spectre de DRX (figure 3-34) de la partie argileuse indique qu'une oxydation du système a eu lieu. Il a été impossible de garder le milieu réducteur durant les deux années. La perte de l'état redox initial au bout d'un temps indéterminé entraîne une transformation complète du système. Il est donc délicat de comparer les résultats entre cette expérience et celles menées sur quarante-cinq jours, où il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'entrée d'oxygène dans le réacteur en conditions « anoxiques » (paragraphe 1-3-2).

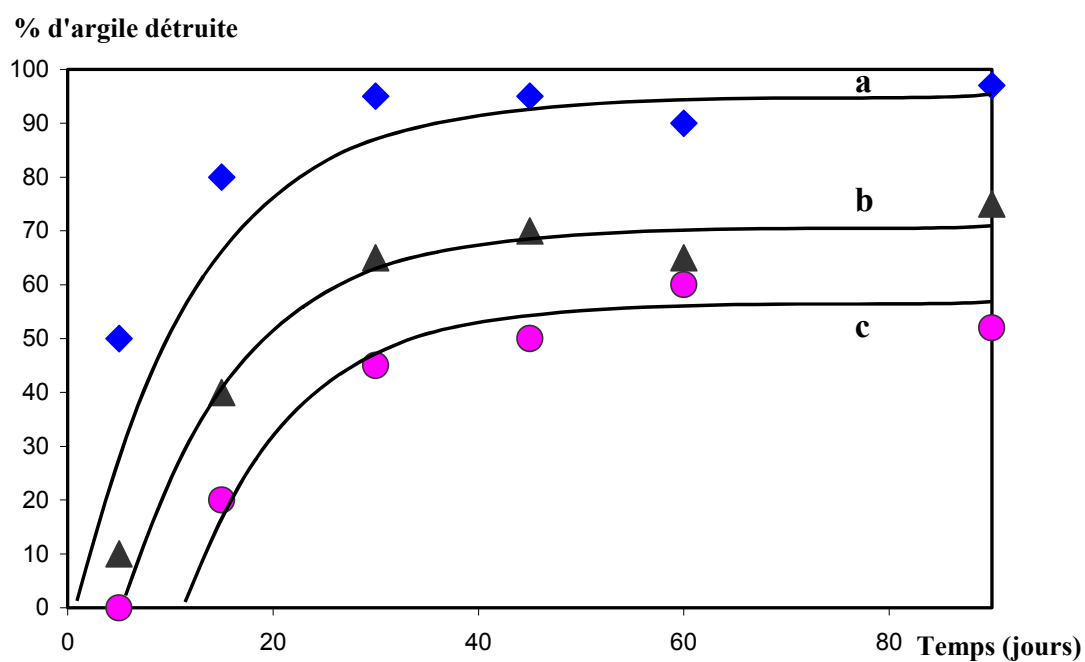


Figure 3-33 : pourcentage d'argile détruite en fonction du temps pour (a) la nontronite de Garfield, (b) la beidellite SbId et (c) la montmorillonite Swy-2. Les incertitudes sont de $\pm 10\%$.

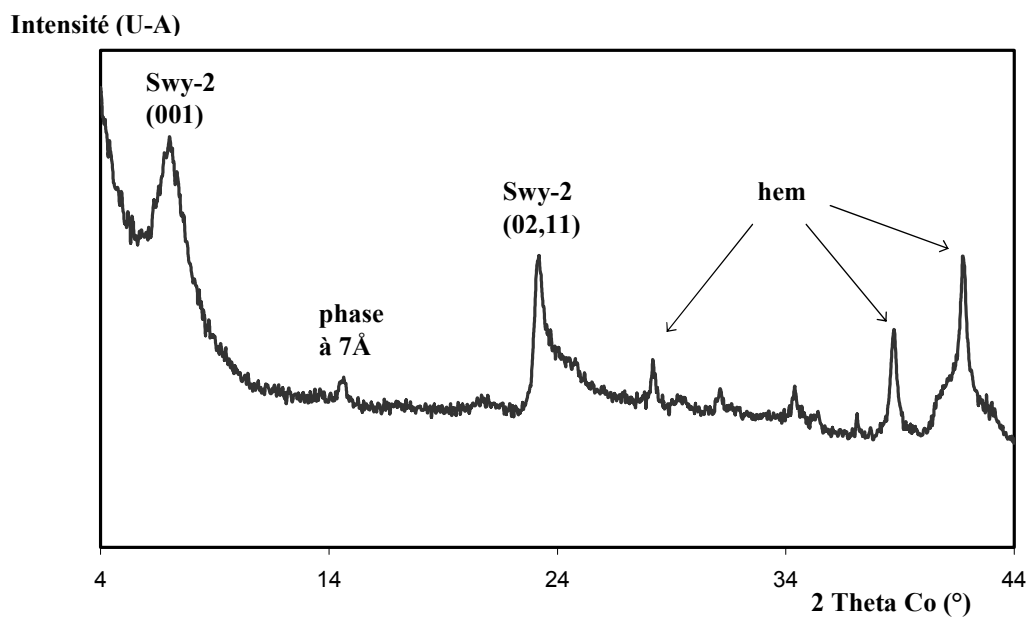


Figure 3-34 : DRX en transmission de la partie argile de l'échantillon de SWy-2 (durée de l'expérience : deux ans). Hem représente l'hématite.

Une information est cependant exploitable : à deux ans on constate que 30% de la smectite sont encore présents. La réaction de destruction de l'argile continue donc d'évoluer, mais beaucoup plus lentement puisque la quantité de smectite résiduelle est passée de 100% à 50% dans les quarante-cinq premiers jours et de 50% à 30% dans les deux ans qui suivent.

Les trois argiles ont des réactivités différentes dans les premiers jours de réaction. La nontronite réagit très rapidement avec 50% de l'argile détruits au bout de cinq jours et 80% en quinze jours. La destruction de la beidellite est moins rapide que pour la nontronite, mais la réaction est assez rapide tout de même puisqu'elle a déjà commencé au bout de cinq jours (10%). Pour la montmorillonite, la réaction n'a pas commencé à cinq jours. Une fois la réaction démarrée (entre cinq et quinze jours), la majeure partie de l'argile (de 50% à 80%) se détruit dans les quarante premiers jours.

La genèse de la phase 7Å :

La cinétique de formation de la phase 7Å (figure 3-35) suit celle de la destruction de la phase smectitique (figure 3-33) avec la beidellite et la nontronite. Elle est plus rapide et la phase 7Å est moins bien cristallisée avec la nontronite qu'avec la beidellite (chapitre 3-2).

La cinétique de genèse de la phase 7Å de la SWy-2 n'est pas donnée sur la même figure que les deux autres (figure 3-36), en raison du caractère aléatoire de la croissance mise en évidence par la dispersion des points. La phase 7Å y est soit inexistante (ou faible) soit importante, mais dans ce dernier cas, elle est simultanément très bien cristallisée, indicateur d'une croissance probablement plus lente que pour la beidellite.

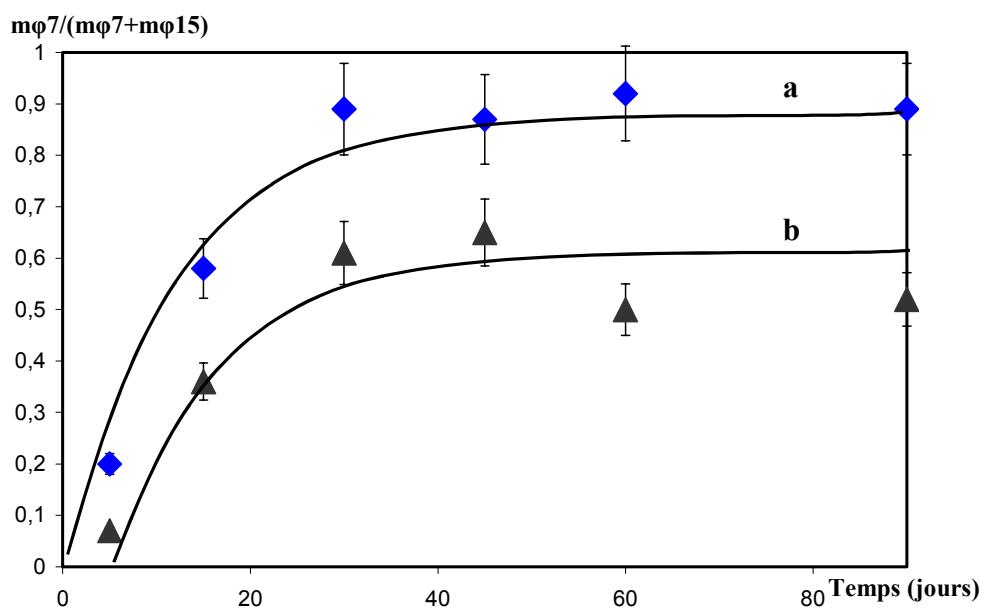


Figure 3-35 : cinétique de croissance de la phase argileuse néoformée à 7Å représentée en masse de phase à 7Å sur la masse de phase à 7Å plus la masse d'argile résiduelle en fonction du temps. (a) représente la Garfield et (b) la SbId. Les expériences ont été triplées, les barres représentant l'écart type sur les trois mesures. L'incertitude est de +/- 10%.

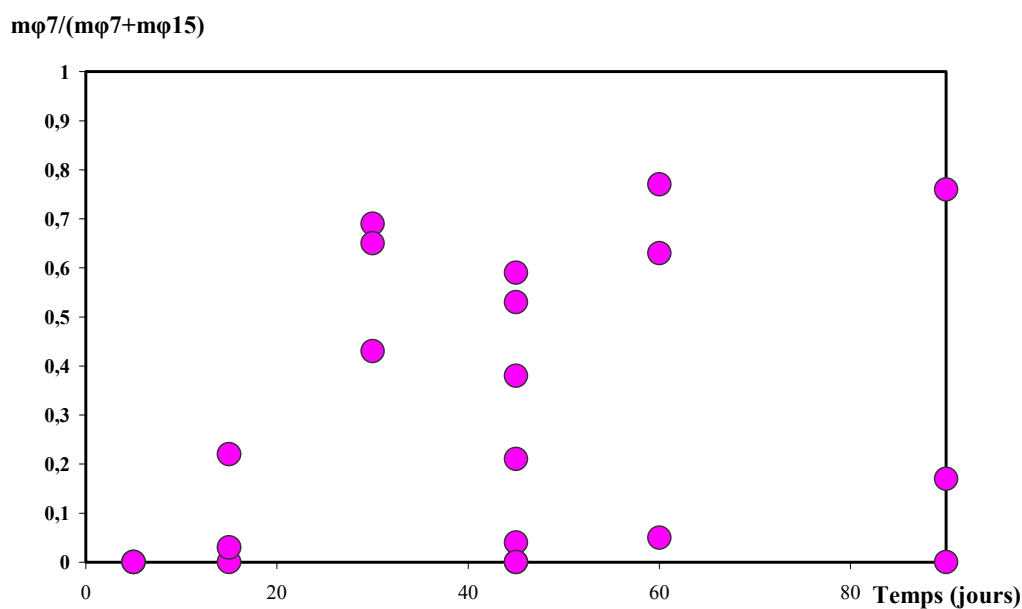


Figure 3-36 : quantification de la phase à 7Å pour les la Swy-2. Les expériences ont été refaites plusieurs fois au vu du problème de réactivité.

3.4.2. Les paramètres extérieurs : pH , Eh.

Dans l'expérience menée sur deux ans, en milieu initialement anoxique, l'entrée d'oxygène dans le réacteur transforme la réaction, avec basculement dans un autre système réactionnel où les produits finaux de réaction ne sont pas les mêmes. L'hématite (et une trace de goethite) se sont mises à croître : elles correspondent à des états plus oxydés du fer que ceux obtenus dans les expériences à quarante-cinq jours. En fonction du pH de la solution et de l'état redox, le fer peut se trouver à l'état ferreux ou ferrique ; les systèmes réactionnels sont alors complètement différents.

Les résultats précédemment exposés correspondent à des expériences en milieu « anoxique », et à pH libre (pH qui dépend de l'argile de départ). Il est maintenant intéressant d'étudier l'influence de l'état redox du système (« oxique », « anoxique »), ainsi que l'influence potentielle du pH sur la réactivité des argiles.

a) Influence de l'état redox.

Les mêmes expériences que celles menées dans l'état « anoxique » (état de référence) ont été conduites dans l'état « oxique », sur une durée de quarante-cinq jours.

En état oxique, pour la saponite, la réaction est toujours inexistante, il n'y a aucune variation entre l'échantillon de départ et l'échantillon traité (figure 3-37 (a)). Pour les trois autres smectites, la réaction a eu lieu comme dans les conditions « anoxiques ». Une partie de la smectite et du fer métal sont détruits pour former de la magnétite et du gel dans lequel cristallise la même phase à 7Å (figure 3-37 (b-d)).

Les résultats de quantification de la destruction de l'argile et de la genèse de la phase 7Å sont donnés pour les expériences « oxiques » dans le tableau 3-12. Ces résultats sont comparables en conditions « anoxiques » à ceux des tableaux 3-8 pour la smectite résiduelle et 3-9 pour la phase 7Å.

échantillon	% de destruction de la smectite	% de phase 7Å
Sap-Ca 2	0%	0%
SWy-2	30-40%	Entre 0 et 40 %
SbId	30-40%	Entre 25 et 35 %
Garfield	75-85%	Entre 50 et 70 %

Tableau 3-12 : quantification de la phase argileuse détruite et de la phase 7Å néoformée pour les échantillons en conditions oxiques à 45 jours.

L'influence de l'état redox sur la réaction est sensible. En conditions oxiques, par rapport aux conditions anoxiques, le pourcentage d'argile destabilisée est systématiquement diminué d'environ 20%. La quantité de phase 7Å formée présente la même diminution. A la fin de la réaction, on observe une augmentation d'environ 100 mV du potentiel redox pour les réactions en milieu oxique par rapport aux réactions en milieu anoxique. La différence est sensible, mais les produits de réaction sont les mêmes qu'en milieu anoxique. Dans la solution, c'est toujours la magnétite Fe_3O_4 qui est la phase stable, des oxydes ou oxyhydroxydes purement ferriques n'ayant pas été observés. Le milieu est donc toujours réducteur malgré les conditions oxiques. Dans le système, la forte quantité de fer imposée dès le départ est une cause fondamentale du maintien du système en conditions réductrices (paragraphe 1-3-1).

En conditions oxiques, la synthèse de la phase à 7Å est moins importante puisque la smectite est moins destabilisée. Avec la montmorillonite, la phase 7Å est synthétisée aléatoirement, comme en conditions anoxiques et lorsqu'elle cristallise, elle est toujours très bien cristallisée.

En conditions oxiques, l'état redox des particules de phase 7Å formées a été mesuré sur des particules de nontronite par EELS (figure 3-38). Le rapport fer(II)/fer(III) est de 30/70, moins important que pour les particules de Garfield en conditions anoxiques. La phase 7Å, bien que synthétisée dans le gel, est donc le reflet de l'état redox de la solution.

les particules 7Å néoformées à partir de la nontronite en conditions oxiques, sont très proches en rapport fer(II)/fer(III) des phases 7Å néoformées (rapport fer(II)/fer(III) 20/80) mises en évidence dans la beidellite et la montmorillonite en

conditions anoxiques. Les deux populations de particules (rapports fer(II)/fer(III) 50/50 et 20/80) observées dans les échantillons de montmorillonite et de beidellite provient d'un changement d'état redox.

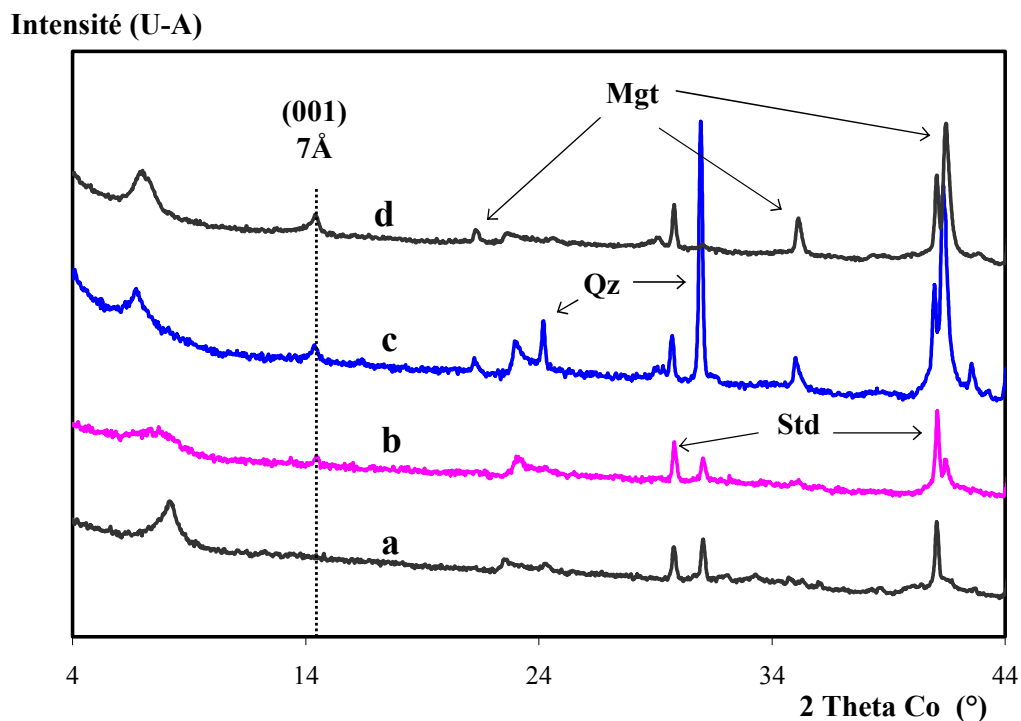


Figure 3-37 : diagrammes de DRX en transmission des échantillons en condition oxique (45 jours). (a) SapCa-2, (b) SWy-2, (c) Sbld, (d) Garfield. Les diagrammes sont normalisés par rapport au standard : le corindon (Std).

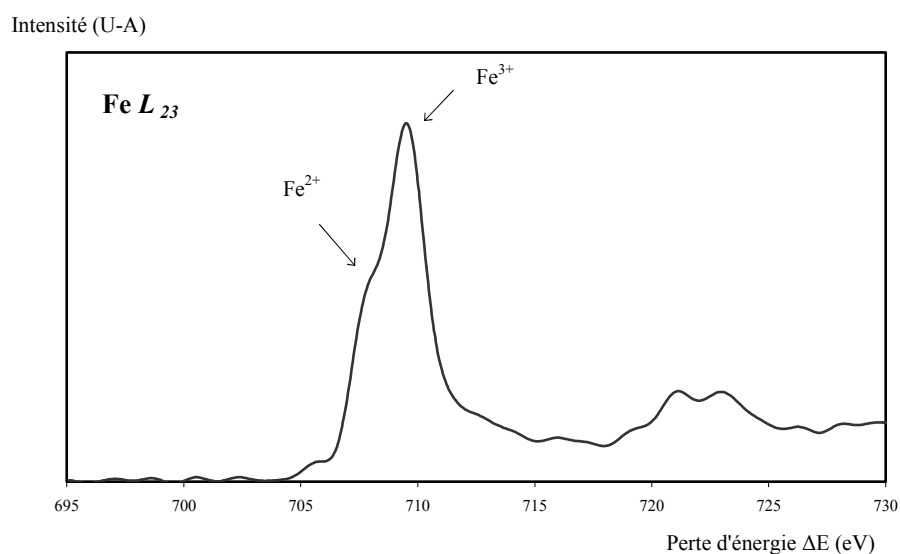


Figure 3-38 : spectre EELS d'une particule de nontronite de Garfield en conditions oxiques.

b) Influence du pH.

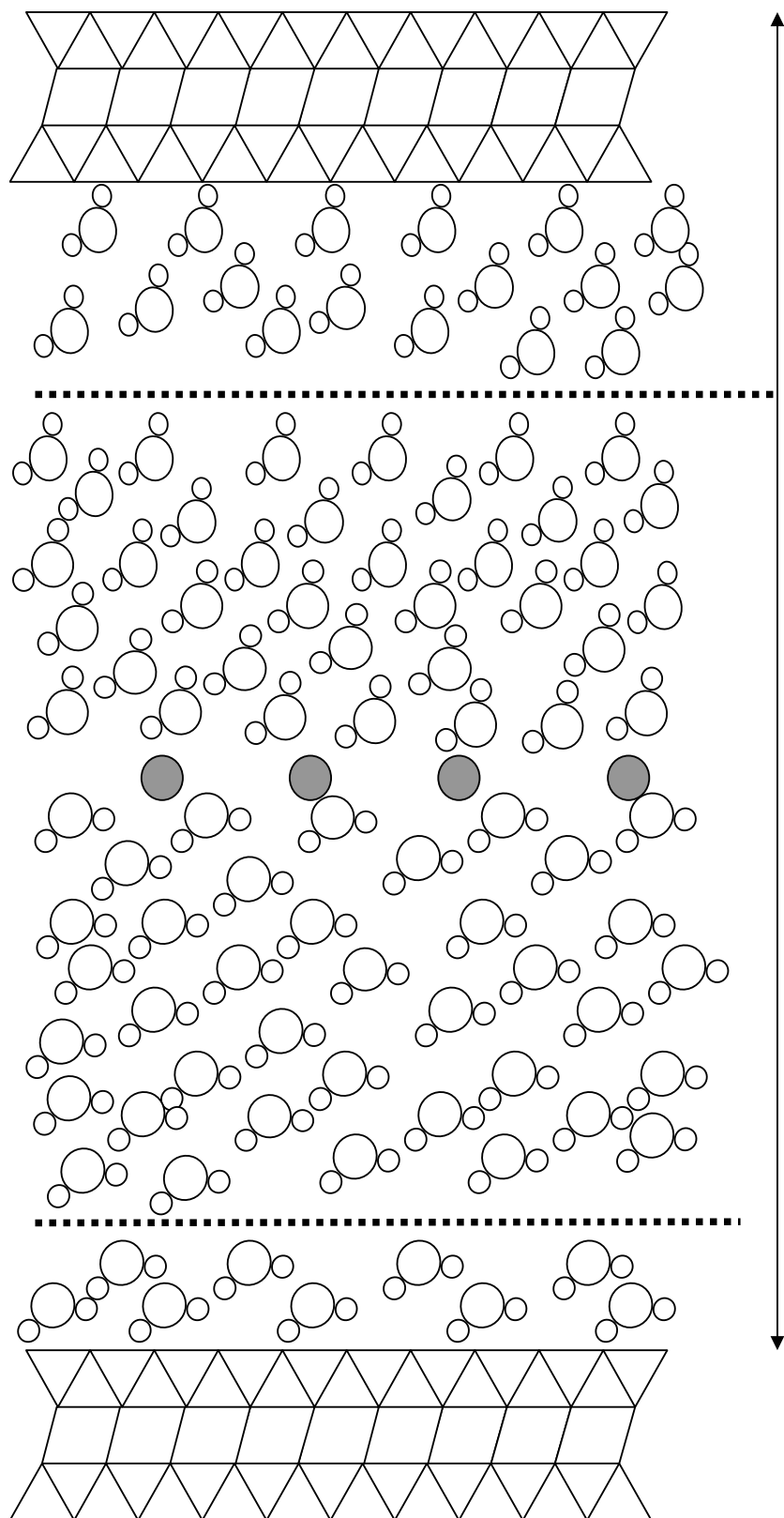
Le pH de la solution :

L'eau MilliQ utilisée pour les expériences est à pH 6. Si à 50 ml d'eau on ajoute deux grammes de fer métal, le pH (après quinze minutes) ne change pas. Les variations de pH de la solution apparaissent lors de l'introduction de la smectite.

Dans une smectite hydratée, l'eau prend place dans l'espace interfoliaire (figure 3-39). Les cations interfoliaires s'éloignent des feuillets, l'attraction feuillet-cation interfoliaire diminue, les concentrations cationiques s'équilibrent entre l'espace interfoliaire et la solution. Le déficit de charges créé par le mouvement des cations de l'argile vers la solution est compensé par le déplacement de protons de la solution vers l'argile (Frippiat *et al.*, 1965). La conséquence est une augmentation du pH de la solution, autant plus élevée que l'argile sera hydratée et que les cations auront une interaction faible avec les feuillets. Le pH de la solution de départ va donc dépendre de la nature de la smectite et de la nature du cation interfoliaire (tableau 3-13).

Cation interfoliaire	SbId	SWy-2
K	6-7	7-8
Mg	6-7	7-8
Ca	7,5-8,5	8-9
Na	8,5-9,5	9-10

Tableau 3-13 : pH de solutions hydratées contenant 2g de fer, 1g d'argile et 50 mL d'eau (milli Q), l'argile (SbId/SWy-2) ayant préalablement été échangée avec différents cations interfoliaires. La mesure est effectuée après quinze minutes.



Hydrate
n couches
distance
interfoliaire
infinie

a

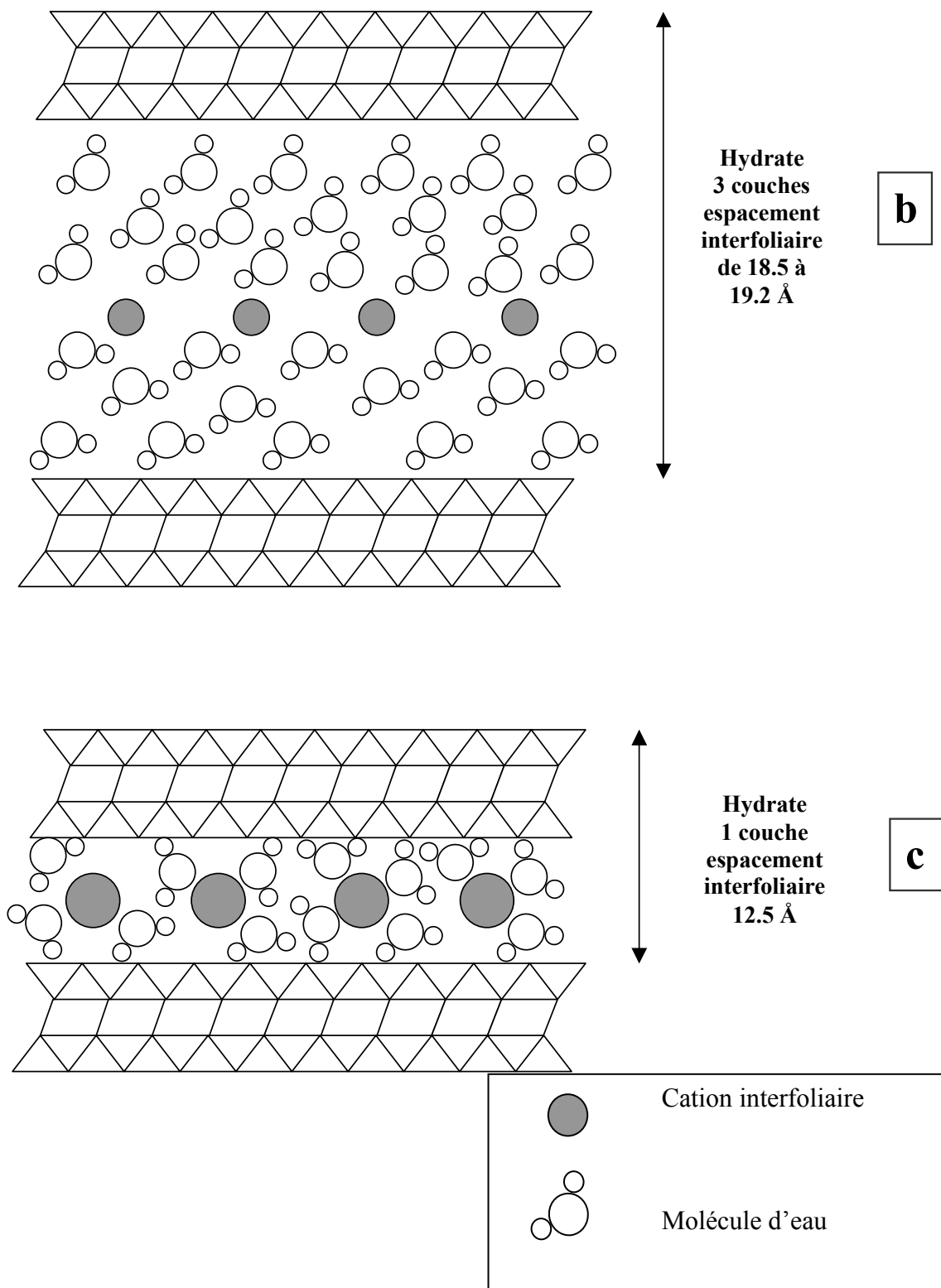


Figure 3-39 : représentation de l'état d'hydratation des smectites mises en solution en fonction du type de cation interfoliaire : (a) sodium, (b) calcium magnésium, (c) potassium.

Le pH de la solution de départ peut varier entre 6 (pH de l'eau de départ) et 10 dans le cas extrême de la SWy-2 Na. Les smectites étant majoritairement calciques dans l'espace interfoliaire, le pH de départ des expériences est basique dans la grande majorité des cas (pH de départ entre 7,5 et 9).

Variation du pH lors de la réaction fer métal /smectite :

Afin de déterminer le rôle du pH sur la réaction, la réaction de destabilisation de la montmorillonite en présence de fer métal a été étudiée à différents pH (6, 8, 10, 12). Les pH de 6 et 8 ont été obtenus par ajout de HCl et le pH de 12 par ajout de NaOH dans la solution au départ. Les expériences sont menées en conditions oxydantes.

A pH basique, la réaction est la même quelque soit le pH (8, 10 ou 12). Le taux de destruction de la montmorillonite reste identique (tableau 3-14). Il peut être noté accessoirement que la réaction produit de la phase 7Å tout aussi aléatoirement que dans les expériences précédemment décrites.

pH de départ de la solution	ajouts	% de destruction de la smectite (en masse)
6	HCl	0 %
8	HCl	30-40 %
10	NaOH	30-40 %
12		30-40 %

Tableau 3-14 : taux de destruction de la montmorillonite en fonction du pH.

A pH acide, la réaction change drastiquement, la smectite ne semble avoir subi aucune destruction alors que le fer est en quasi totalité détruit. Une grande quantité de magnétite mal cristallisée est formée (figure 3-40). La même réaction est observée pour la beidellite échangée Mg qui au départ impose un pH acide à la solution (figure 3-41).

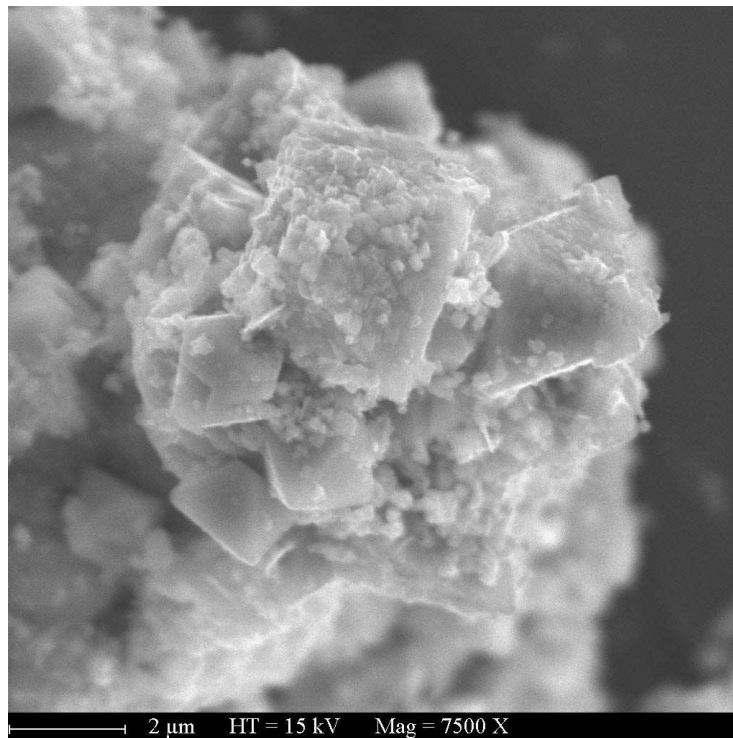


Figure 3-40 : images MEB d'amas de magnétites présents en grande quantité dans l'échantillon de SWy-2 (pH de départ 6) après réaction avec le fer métal.

Intensité (U-A)

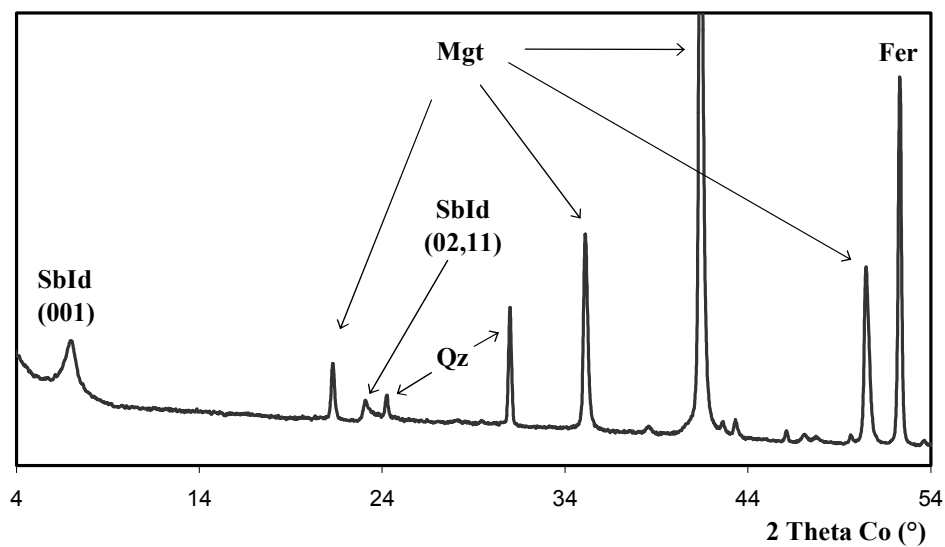


Figure 3-41 : diagramme de DRX de l'échantillon issu de la beidellite échangée Mg. Mgt représente la magnétite.

3.4.3. La particularité de réactivité de la montmorillonite.

Pour la montmorillonite, alors que la déstructuration de l'argile est reproductible d'une expérience à l'autre, la synthèse de la phase à 7Å semble totalement aléatoire. Au cours des nombreux essais sur cet échantillon, des particules de phase 7Å ont été trouvées : des petites particules, des gros cristaux ou un mélange des deux.

Par ailleurs, le nombre de cristaux de phase 7Å est moins élevé que dans les expériences réalisées avec la nontronite ou la beidellite. La montmorillonite semble produire peu de cristaux mais s'ils existent, ils présentent une bonne croissance. C'est donc peut-être un problème de germination qui limite la synthèse de la phase 7Å dans certains cas.

Pour vérifier cette hypothèse, la phase 7Å et la partie gel d'un échantillon ayant réagi a été récupérée et introduite dans plusieurs échantillons de montmorillonite, avant réaction. Après la réaction, aucun des cinq échantillons testés n'a synthétisé de la phase 7Å de façon significative. L'ajout de germes n'est donc pas une solution au problème de synthèse de la phase 7Å.

Deux autres montmorillonites ont été testées pour savoir si le problème était spécifique à l'échantillon Swy-2 ou récurrent pour toutes les montmorillonites. Les deux montmorillonites choisies sont celles d'orduartikli (Ordu), où la quantité de fer structural est la même que celle de la SWy-2, et la Saz-1, un peu moins riche en fer. Dans des conditions anoxiques, après quarante-cinq jours, la montmorillonite Ordu est détruite (de l'ordre de 20 à 30%) sans que la phase 7Å apparaisse en DRX. Le problème de genèse de phase 7Å existe avec l'Ordu comme dans la SWy-2. La montmorillonite SAz-1 ne se détruit elle aussi qu'à 20-30% et n'a pas synthétisé de phase 7Å visible par DRX.

La germination de la phase 7Å est donc difficile pour les trois montmorillonites. Le problème ne se posant pas pour les beidellites, la distribution de la charge dans l'argile de départ peut être envisagée dans les problèmes de germination des montmorillonites.

3-4-4 Conclusion sur les paramètres influençant la réaction.

La destruction des smectites en présence de fer métal est une réaction rapide s'effectuant majoritairement dans les quarante-cinq premiers jours (95% de destruction pour les nontronites dans les quarante-cinq premiers jours). La rapidité de destruction de l'argile dépend du type d'argile de départ, une quantité importante de fer octaédrique semblant être un élément accélérateur de réaction. La destruction s'arrête ensuite ou continue d'évoluer très lentement.

La cinétique de synthèse de la phase 7Å suit celle de la destruction de la smectite pour la beidellite et la nontronite. Un problème de germination/croissance de la nouvelle phase argileuse est visible dans toutes les montmorillonites testées. Cette phase 7Å se synthétise préférentiellement en milieu réducteur mais la présence d'un peu d'oxygène ne suffit pas à bloquer la réaction. Si le milieu devient trop oxydant, le système évolue drastiquement et la phase synthétisée devient l'hématite.

Les conditions de pH de synthèse de la phase 7Å sont très étendues mais restent en milieu basique (entre pH 7 et 12).

Dès que le pH devient acide, l'argile ne joue plus un rôle de réactif dans la réaction mais un rôle de catalyseur. Le fer métal se transforme très rapidement en magnétite.

Chapitre IV

**Influence des paramètres structuraux
de la smectite de départ
sur la réactivité :**

**Vers un contrôle de la réaction par
l'argile**

Chapitre IV :

Influence des paramètres structuraux de la smectite de départ sur la réactivité

Vers un contrôle de la réaction par l'argile.

La réaction de déstabilisation des smectites en présence de fer métal dépend essentiellement de la smectite de départ. Parmi les quatre échantillons testés dans le chapitre III, la saponite ne subit aucune perturbation en présence du fer métal, alors qu'à l'inverse la nontronite est détruite à presque 100%. Certains facteurs structuraux de l'argile contrôlent la réaction. Il a été vu précédemment que la quantité de fer dans la structure est un élément déterminant de la cinétique et du taux de destruction de la smectite ; mais il ne semble pas être le seul paramètre puisque la beidellite réagit plus que la montmorillonite à quantité de fer structural quasi équivalente. La structure dioctaédrique ou trioctaédrique semble donc jouer aussi un rôle important. Les

paramètres structuraux influençant la réactivité de la smectite vont être étudiés dans ce chapitre : le rôle de la quantité de fer et de son positionnement dans le feuillet, le rôle du caractère di ou tri-octaédrique du feuillet et l'influence de l'ouverture de l'espace interfoliaire.

4.1 Le fer dans la structure.

Le fer structural est un élément toujours présent dans les smectites naturelles : parfois comme cation minoritaire (montmorillonites) ou comme cation majoritaire (nontronites). Il y est principalement sous forme ferrique (il est très rare de trouver plus de 1 ou 2 % de fer à l'état ferreux) et il est majoritairement localisé dans la couche octaédrique, ne se trouvant en site tétraédrique que dans certains cas particuliers comme dans celui des nontronites fortement ferrières (Gates *et al.*, 2002) ou celui des saponites.

Afin d'étudier le rôle du fer dans les smectites, la gamme d'échantillons précédemment utilisée (quatre smectites) a été élargie, pour considérer, partant de smectites sans fer, une série d'échantillons contenant une proportion croissante de fer en tétraèdres comme en octaèdres.

4.1.1 Les smectites « sans fer ».

a) Les smectites naturelles.

Les smectites sans fer n'existent pas en milieu naturel, il y a toujours une petite quantité de fer dans la structure. Les deux argiles les moins ferrifères à notre disposition sont une montmorillonite (la SAz-1 à 0.12 Fe(III) par maille soit 3% de fer dans l'octaèdre), la beidellite (SbId à 0.21 Fe(III) par maille soit 5% de fer dans l'octaèdre) et la saponite (Sap-Ca à 0.07 Fe(III) par maille soit 1% de fer en tétraèdre).

Il a déjà été montré (chapitre III) que les saponites ne réagissaient pas lors de nos expériences.

La montmorillonite SAz-1 n'est pas déstabilisée en milieu « oxygène ». En milieu « anoxique », la réaction de cette smectite est très faible, avec destruction de 20% de la smectite et croissance d'un peu de magnétite (figure 4-1), mais sans formation de phase 7Å comme c'est souvent le cas dans les montmorillonites. Pour la beidellite SbId, la quantité de smectite détruite est de 60% (chapitre III) et la phase 7Å est présente en quantité.

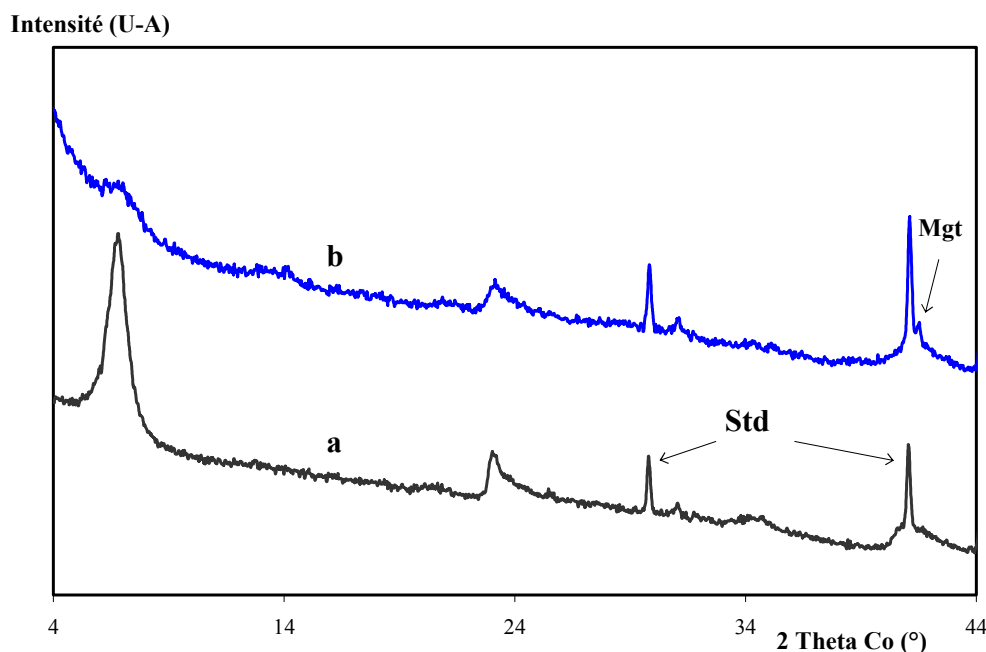


Figure 4-1 : diagramme de DRX en transmission de la SAz-1 : (a) avant réaction (b) après réaction (45 jours en milieu anoxique). Std est l'étalon interne : corindon.

Dans les expériences anoxiques, une quantité de 3% de fer localisé dans la couche octaédrique semble donc suffisante pour initier la déstabilisation de la montmorillonite. A 5% de fer octaédrique, la réaction de déstabilisation de la beidellite est importante. Il suffira de quelques pourcents de fer en couche octaédrique pour que la réaction ait lieu. Presque toutes les smectites dioctaédriques naturelles étant dans ce cas, la réaction doit avoir lieu avec la quasi totalité de ces smectites.

b) Les argiles de synthèse.

Pour vérifier l'hypothèse de la non réaction en l'absence de fer, l'expérience à mener est évidente : utiliser une smectite ne contenant pas du tout de fer ; et puisqu'une telle smectite n'existe pas dans la nature, il suffit de la synthétiser.

L'état de l'art dans le domaine est le suivant :

- La synthèse d'une saponite de bonne qualité est accessible facilement dans le laboratoire. Une saponite sans fer a ainsi été synthétisée la SapoAl12 (figure 1-11). Aucun minéral accessoire n'est visible en DRX, la qualité de la synthèse est évaluée à plus de 90% de saponite. Mais pour notre étude, cet échantillon n'apporte rien car, même ferriques, les saponites ne réagissent pas.
- La synthèse de montmorillonite comme phase unique ou avec peu d'impuretés est difficilement accessible. Les procédures de synthèse sont souvent très complexes et les minéraux accessoires nombreux. D'autres minéraux argileux (kaolinite, saponite ou beidellite) coexistent le plus souvent avec les montmorillonites (Kloprogge, 1999). La synthèse de montmorillonite n'a pas été effectuée pour cette étude.
- La synthèse de beidellite est très intéressante car la beidellite contenant peu de fer réagit fortement en présence de fer métal. La synthèse de beidellite est plus aisée que la synthèse de montmorillonite, mais elle implique des conditions de synthèse (Kloprogge, 1999) que nous n'avons pu réunir pour une production de quelques grammes.

On ne dispose donc pas de smectites dioctaédriques exemptes de fer afin de prouver la nécessité du fer pour provoquer la réaction.

La nécessité du fer octaédrique comme paramètre impératif pour obtenir une réaction doit donc être démontrée indirectement. La corrélation entre le fer structural de la smectite et la quantité de réaction va apparaître dans les paragraphes qui suivent. Mais d'ores et déjà, il peut-être souligné que la destruction du feuillet d'argile est une réaction d'oxydoréduction (paragraphe 5-2). Elle doit donc mettre en jeu un élément présent en quantité non négligeable et possédant plusieurs états de valence. Dans les smectites considérées, seul le fer présente ces caractéristiques.

4.1.2 la réactivité liée au fer en position tétraédrique : les saponites ferrifères.

Les saponites étudiées précédemment étaient soit pauvres en fer (SapCa) soit n'en contenaient pas (SapoAl12). Dans les saponites synthétisées, le fer est localisé en très grande majorité dans la couche tétraédrique en substitution de l'Aluminium.

En contact avec le fer métal, les deux saponites ferrifères ne réagissent pas. Aucune modification de l'argile ou du fer n'est observable (figures 4-3 et 4-4). Il n'y a donc pas de différence avec la saponite naturelle (figure 3-6) ou avec la saponite de synthèse sans fer (figure 4-2).

Une amorce de réaction pourrait cependant être envisagée en raison d'une trace de magnétite dans le diagramme X des produits de réaction (figure 4-3). Mais il faut noter qu'une trace de goethite est décelable par DRX dans les saponites ferrifères de synthèse (figure 1-11) et ne s'y retrouve plus après réaction. Il est donc vraisemblable que seule la goethite ait été déstabilisée pour former de la magnétite au contact du fer.

Pour vérifier cette hypothèse, un premier test a été réalisé sur un mélange goethite et fer métal dans nos conditions d'expérience pour observer si la goethite était déstabilisée en contact avec le fer métal. Dans le temps de réaction, aucune modification du fer métal et de la goethite n'a été observée. Les deux composés ne sont certainement pas stables l'un en présence de l'autre, mais en quarante-cinq jours, rien n'est visible.

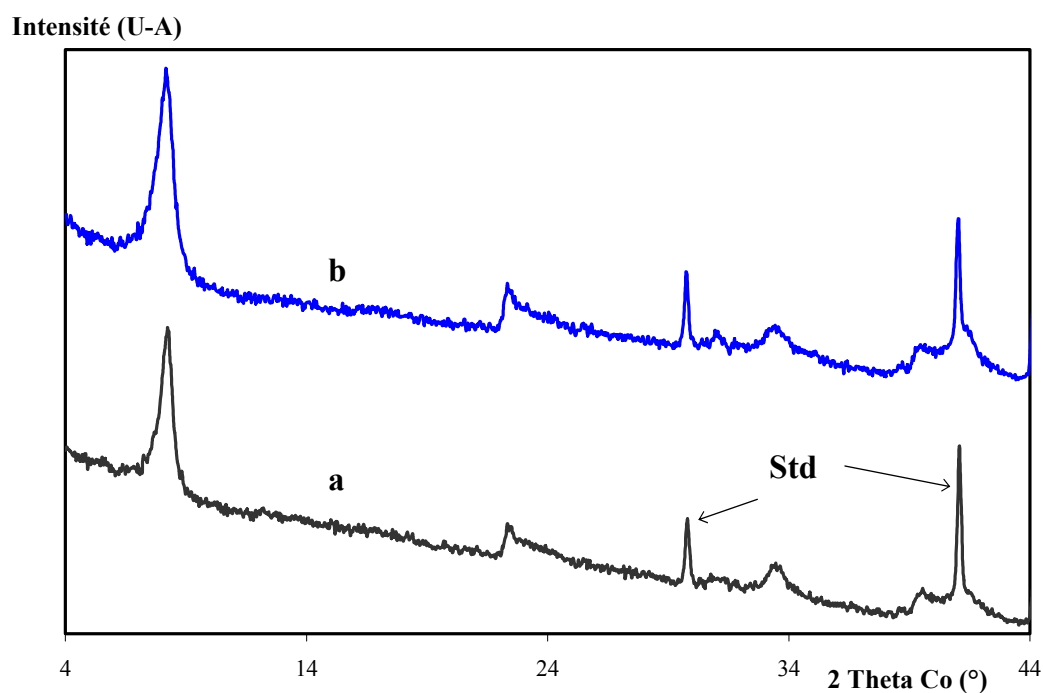


Figure 4-2 : diagramme de DRX en transmission de SapoAl12 : (a) avant réaction (b) après réaction (45 jours, milieu anoxique).

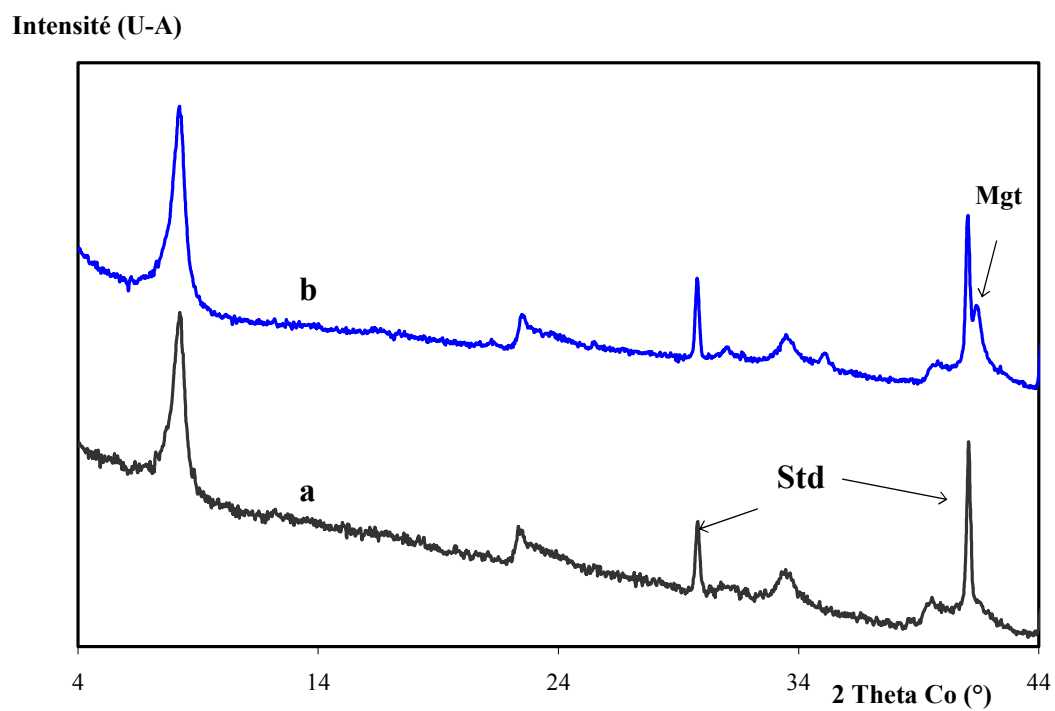


Figure 4-3 : diagramme de DRX en transmission de SapoFe12 : (a) avant réaction, (b) après réaction (45 jours, milieu anoxique).

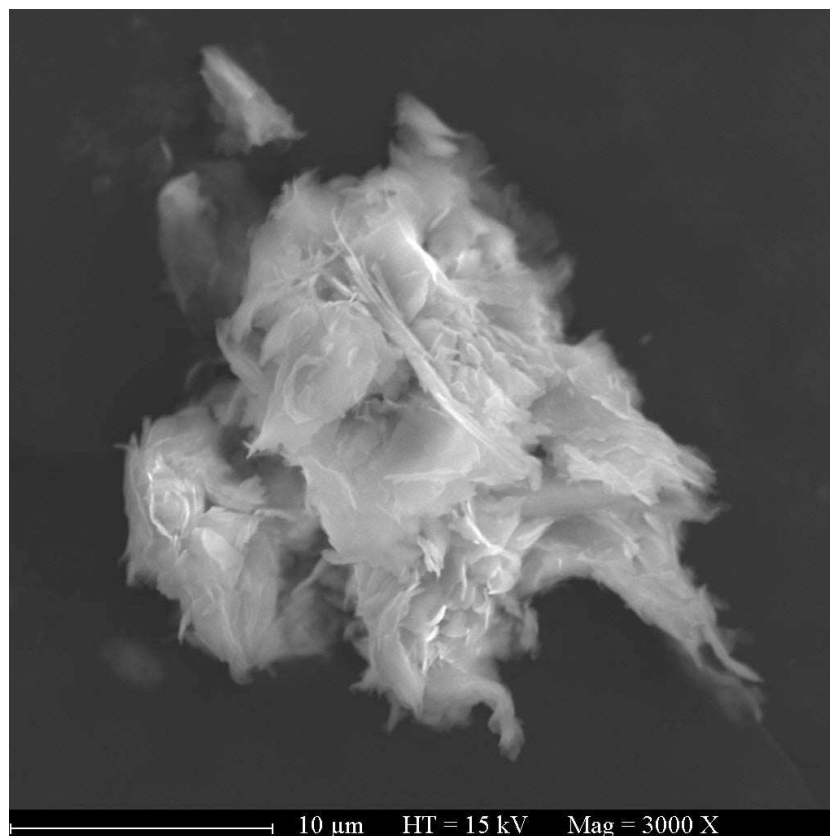


Figure 4-4 : image MEB des particules de SapoFe12 après réaction. Les amas contiennent des particules de fer métal et la smectite.

Un deuxième test a été effectué en mélangeant la saponite, le fer et 5% de goethite. Après quarante-cinq jours, la goethite n'est plus présente dans l'échantillon et de la magnétite a été synthétisée. On retrouve ici un rôle catalytique de l'argile.

Il est donc fort probable que la magnétite présente dans nos échantillons de saponites ferrières après réaction provienne bien de la réduction de la goethite.

Les saponites, qu'elles soient ou non ferrières, ne réagissant pas dans nos expériences, on peut en conclure que le fer en position tétraédrique ne favorise aucunement la réaction. A contrario, la présence de fer en position octaédrique suffit-elle pour que la réaction ait lieu ?

Le fer dans l'octaèdre des saponites :

Dans une synthèse, il est difficile d'envisager qu'une petite partie du fer ne passe pas en couche octaédrique. En infrarouge, la zone des élongations OH de la SapoFe12 a été étudiée (figure 4-5). Après décomposition du spectre saturé éthylène glycol, il apparaît que cette zone est composée de quatre bandes à 3679, 3670, 3662 et 3654 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas identifiées avec certitude car peu de travaux existent sur l'attribution des bandes de vibration OH dans les saponites. Dans la littérature, on retrouve les bandes 3Mg-OH entre 3670 cm^{-1} (pour des amphiboles : Burns & Strens, 1966) et 3720 cm^{-1} (pour les phlogopites : Robert & Kodama, 1988). La vibration du talc est à 3675 cm^{-1} (Velde, 1983). Les bandes 2Mg-Fe³⁺-OH sont données dans la littérature aux alentours de 3650 cm^{-1} (Farmer & Russell, 1971). Pour les saponites ferriques, il est probable que la bande à 3654 cm^{-1} soit une bande de vibration du type 2MgFe³⁺-OH. Du fer est donc certainement présent dans la couche octaédrique des smectites dans la quantité de quelques pour-cents du fer total de l'argile. Cette quantité de fer serait suffisante dans une montmorillonite ou dans une beidellite pour initier la réaction.

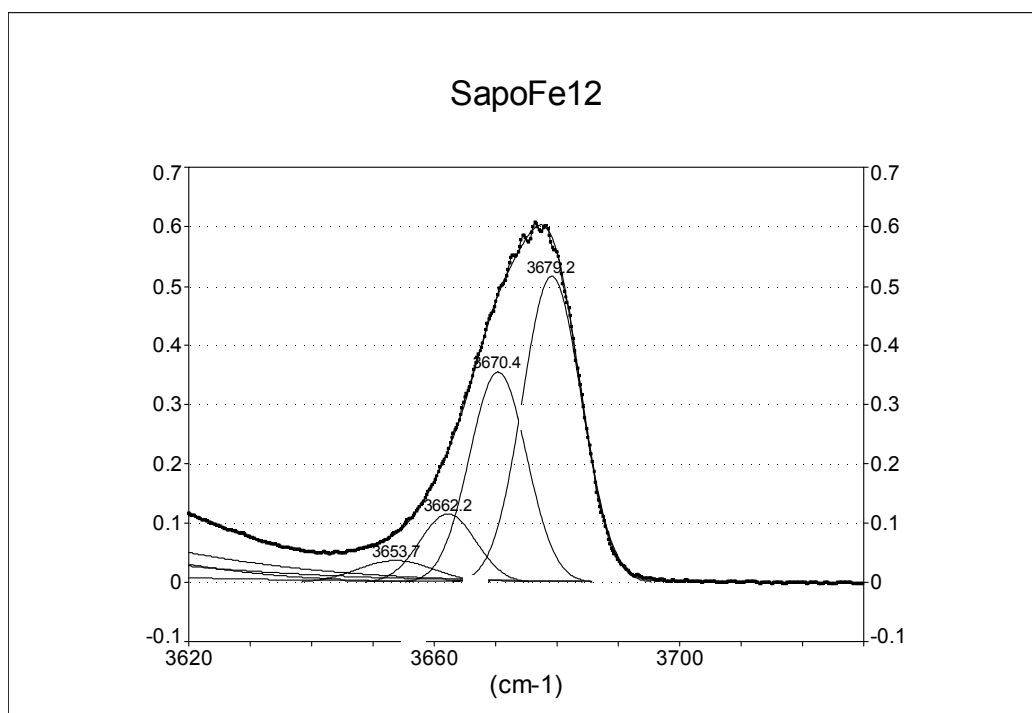


Figure 4-5 : Décomposition de la zone des élongations OH de SapoFe12.

Puisque la réaction ne se produit pas avec les saponites, on peut penser que c'est le caractère trioctaédrique des saponites qui inhibe la réaction de déstabilisation.

Pour que la réaction ait lieu, il faut que le fer soit placé en octaèdre dans la structure de l'argile. Mais cela n'est pas suffisant, il faut aussi que la structure de l'argile soit dioctaédrique.

4.1.3 Le fer dans les structures dioctaédriques.

Si le fer octaédrique contrôle la réaction, les smectites dioctaédriques devraient se déstabiliser proportionnellement à la quantité de fer qu'elles contiennent. Mais en comparant la montmorillonite (0.41 Fe^{3+} par maille) et la beidellite (0.21 Fe^{3+} par maille), la relation avec la quantité de fer ne semble pas si évidente.

Nous avons choisi une série additionnelle de smectites dioctaédriques avec des quantités de fer variables afin de préciser la relation entre fer ferrique octaédrique et réactivité en présence de fer métal (tableau 4-1). Toutes les argiles étudiées sont placées dans le tableau.

Echantillon	Famille	Nombre d'atomes de fer (par maille)	% de destruction de l'argile
Garfield	Nontronite	3.64	90-95
SWa-1	Beidellite Ferriphère	3.08	85-95
Drayton	Beidellite	0.94	65-75
CP4	Beidellite	0.58	35-45
SWy-2	Montmorillonite	0.41	45-55
Ordu	Montmorillonite	0.36	20-30
SbId	Beidellite	0.21	55-65
SAz-1	Montmorillonite	0.12	20-30

Tableau 4-1 : évolution du taux de destruction de l'argile en fonction de la quantité de fer présent dans la structure (réaction 45 jours, conditions anoxiques).

Ce tableau fait apparaître une « tendance lourde » selon laquelle la réaction est favorisée par une quantité croissante de fer dans la couche octaédrique des smectites dioctaédriques. Les nontronites et beidellites les plus ferrifères (Garfield, SWa-1 et Drayton) se déstabilisent le plus en présence de fer métal, alors que les smectites pauvres en fer (SAz-1, Ordu) sont celles qui réagissent le moins.

Mais si la présence de fer dans la structure de l'argile est un élément déterminant de la réaction, il n'est manifestement pas le seul. En effet, certaines argiles ont un taux de destruction qui n'est pas directement proportionnel à leur quantité de fer dans la couche octaédrique. Ces argiles sont au nombre de trois dans le tableau 4-1 : la CP4 qui présente un taux de déstabilisation trop faible, la SWy-2 qui a un taux un peu élevé par rapport à l'Ordu et la SbId qui elle aussi a un taux de destruction plutôt élevé.

Il devient donc nécessaire de regarder la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites.

4.2. Répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites, une étude infrarouge.

Il a déjà été montré que le fer pouvait être distribué de différentes manières dans la couche octaédrique d'une argile. Le fer peut s'y trouver sous forme de clusters ou distribué aléatoirement comme dans certaines smectites, voire ayant une tendance à la ségrégation des atomes de fer les uns par rapport aux autres dans d'autres smectites (exemples : Vantelon *et al.*, 2001). Une clusterisation du fer entraîne une augmentation locale de la concentration en fer pouvant provoquer un accroissement du taux de réaction des smectites. La détermination de la répartition du fer peut se faire par deux méthodes : EXAFS et spectrométrie infrarouge, si possible en combinant l'une à l'autre ces deux techniques (Manceau *et al.*, 2000, Vantelon *et al.*, 2001).

Dans cette étude, les données ont été exclusivement obtenues par spectrométrie infrarouge.

4.2.1. Etude spectroscopique infrarouge de la zone des élongations OH des smectites.

La caractérisation de la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites est principalement possible à partir de deux parties du spectre infrarouge : la zone des élongations et celle des déformations angulaires des OH.

La zone des déformations angulaires n'a pas été choisie pour plusieurs raisons :

- la soustraction du fond n'est pas facile dans cette zone (voir paragraphe 3-3-2-b) ;
- la présence fréquente d'impuretés ayant des bandes de vibration dans cette zone (quartz par exemple) ;
- des bandes de vibration Si-O sont aussi présentes dans cette zone.

La zone des élongations OH a donc été utilisée. La décomposition des bandes de vibration OH et l'attribution des différentes bandes d'absorption observées expérimentalement aux différents modes de vibration est complexe. Ce processus n'est pas détaillé ici, il apparaît dans le manuscrit à soumettre à publication (annexe 3) : *Infra-red spectra interpretation of dioctahedral smectites in the OH stretching frequencies range and comparison with dioctahedral micaceous minerals.*

La répartition des cations dans la couche octaédrique des smectites est donnée dans les colonnes indicées I du tableau 4-2.

4.2.2. Détermination de la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites étudiées.

Les décompositions des bandes de vibration OH (annexe 3), permettant d'accéder à la répartition des cations dans la couche octaédrique des smectites, il est possible de comparer cette répartition avec une répartition aléatoire calculée à partir de la composition chimique de la couche octaédrique.

Calcul de la répartition des cations dans un modèle aléatoire :

En partant de la composition chimique, il est possible de définir la distribution aléatoire des cations dans la couche octaédrique. Ensuite, les intensités calculées sont comparées aux intensités déterminées par décomposition (Madejova *et al.*, 1994 ; Besson *et al.*, 1997). Par exemple, en notant C_i la concentration en cation octaédrique i ($C_{Al} + C_{Fe} + C_{Mg} = 1$) alors, dans un système aléatoire, la probabilité de trouver un cation aluminium premier voisin d'un autre cation aluminium s'exprime par la formule :

$$P_{AlAl} = C_{Al} * C_{Al}$$

Il en va de même pour les autres probabilités : ($P_{AlFe} = C_{Al} * C_{Fe} \dots$)

Les intensités relatives sont équivalentes aux probabilités d'occurrence des paires. On peut donc déterminer les intensités relatives des bandes dans un système où la répartition est aléatoire.

Répartition du fer : écarts au modèle de répartition aléatoire des cations octaédriques :

Les intensités expérimentales sont comparées aux intensités relatives des vibrations OH correspondant aux différentes paires calculées avec un modèle aléatoire pour les différentes smectites (tableau 4-2).

Si on considère par exemple la Drayton, l'intensité de la bande d'absorption due aux paires $Fe^{3+}Fe^{3+}$ est de 16% alors qu'elle n'est que de 6% dans un modèle

aléatoire ; en contrepartie, les paires $\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}$ sont moins nombreuses dans l'échantillon. Les ions Fe^{3+} se regroupent donc dans la couche octaédrique de la Drayton.

On peut dégager, pour certaines smectites, une tendance à la clusterisation : par exemple la Drayton, CP4, Ordu et la SbId (grisé dans le tableau 4-2). Mais certaines précautions doivent être prises dans l'interprétation, car les coefficients d'absorption des différents cations sont considérés comme identiques (annexe 3), ce qui est une première source d'erreur. Le caractère cis/trans a peut-être lui aussi une influence sur l'intensité des bandes. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge mériteraient d'être complétés par une étude EXAFS (Manceau *et al.*, 2000).

échantillons	Garfield		Swa-1		Drayton		CP4		Swy-2	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$	94	97	70	72	16	6	8	4	4	4
$\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}$	0		9	6	7	4		0	2	2
$\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$			1	1	4	3			3	2
$\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}$	6	3	4	17	4	19	18	17	18	13
$\text{Al}^{3+}\text{Mg}^{2+}$			2	2	15	13	3	1	14	11
$\text{Al}^{3+}\text{Al}^{3+}$		0	14	4	54	55	71	78	58	68

	Ordu		SbId		SAz-1	
	I	II	I	II	I	II
$\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$	7	2	3	1	0	0
$\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}$	4	4	2	1	1	2
$\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$	13	8	3	1	16	13
$\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}$	5	10	8	7	8	5
$\text{Al}^{3+}\text{Mg}^{2+}$	19	21	10	9	27	26
$\text{Al}^{3+}\text{Al}^{3+}$	52	56	75	82	48	54

Tableau 4-2 : intensités relatives (en %) des bandes de vibration OH des smectites, (I) déterminées par infra rouge et (II) calculées pour une répartition aléatoire des cations dans la couche octaédrique des smectites.

Si on considère les argiles qui ont une tendance à posséder des clusters de fer dans leur couche octaédrique, on constate que la SbId et la Drayton sont des smectites qui

se déstabilisent fortement. La CP4, qui fait aussi partie de ces argiles, a au contraire une réactivité très faible en présence de fer (tableau 4-1). La SWy-2 montre, pour sa part, une forte réactivité en présence de fer métal alors que sa répartition est aléatoire.

4.2.3. Conclusion sur la répartition du fer dans la couche octaédrique des smectites.

Il n'est donc pas évident que la clusterisation du fer dans la couche octaédrique des smectites soit un paramètre favorisant la réaction. Une étude plus complète en nombre d'échantillons et en techniques de caractérisation serait nécessaire pour faire ressortir éventuellement une tendance.

Si la clusterisation du fer dans la couche octaédrique a un rôle favorisant la déstabilisation (exemple pour la Drayton et pour la SbId), il ne suffit pas à expliquer le taux de destruction de certaines smectites. Les clusters de fer n'expliquent pas la faible réaction de la CP4 qui possède des clusters et la forte réactivité de la SWy-2 qui n'en possède pas. Un autre paramètre important intervient donc lors de la réaction.

4.3. Rôle de l'espace interfoliaire.

L'atypicité du comportement réactif de la CP4 et de la SWy-2 doit donc être recherchée ailleurs que dans une clusterisation du fer. La considération de la composition chimique de ces deux smectites (chapitre 1-2-1) montre qu'elles diffèrent des autres par la nature de leur cation interfoliaire. La SWy-2 est majoritairement sodique dans l'espace interfoliaire, la CP4 est composée, entre autre, de particules majoritairement potassiques (paragraphe 1-2-1-2), tandis que toutes les autres argiles utilisées sont majoritairement calciques.

Le rôle du cation et de l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire doivent donc être considérés. Toutes les expériences menées dans ce chapitre sont réalisées en conditions «oxiques» à quarante-cinq jours.

4.3.1. Les phyllosilicates non gonflantes.

Si la réactivité est liée à l'ouverture de l'espace interfoliaire, celle des phyllosilicates non gonflants doit être très limitée. L'accès à la couche octaédrique ne peut se faire que par les bords des feuillets. La réaction fer/argile a été menée avec un mica dioctaédrique ferrique (famille des glauconites). Le pH de départ de l'échantillon étant acide, il a été ramené à 8-9 par ajout de NaOH. Aucune réactivité n'est constatée sur cet échantillon (figure 4-6).

Une glauconite (non gonflante) et une nontronite (gonflante) ne diffèrent pour l'essentiel que par l'ouverture et l'hydratation de l'espace interfoliaire, et par l'empilement de leurs feuillets. Il est nécessaire que l'espace interfoliaire des argiles soit ouvert pour que la réaction avec le fer métal ait lieu.

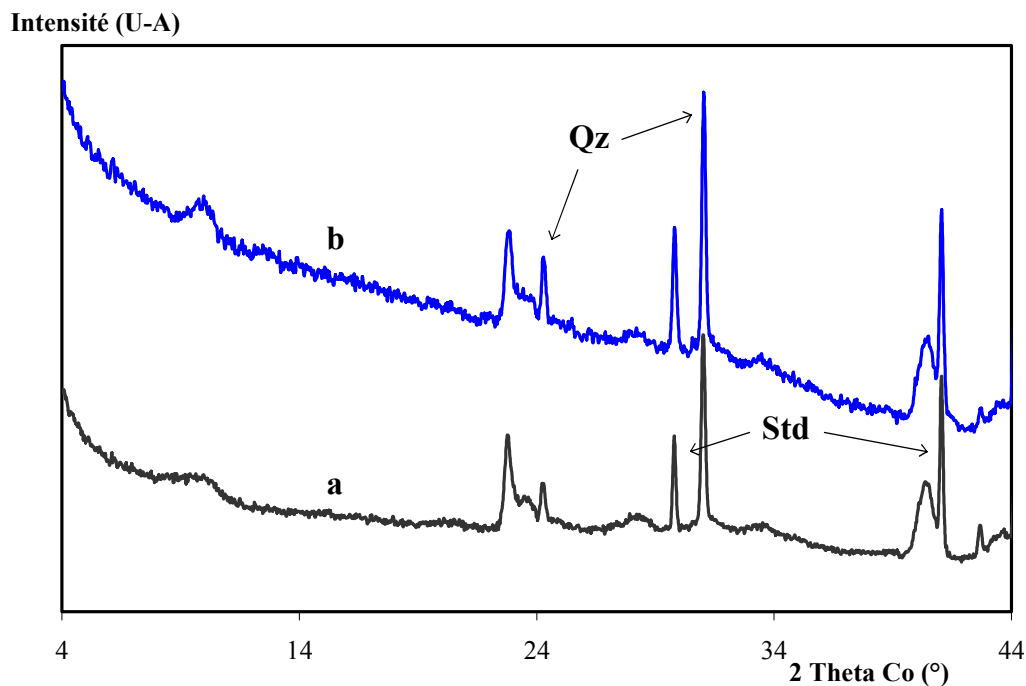


Figure 4-6 : spectre de DRX en transmission de la glauconite : (a) avant réaction, (b) après réaction.

4.3.2. L'état d'hydratation des smectites.

Changer de cation interfoliaire des smectites a pour conséquence de changer l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire des smectites ainsi que le pH de la solution.

Le rôle du pH a déjà été étudié, il n'induit pas de modification tant qu'il reste basique.

La montmorillonite SWy-2 a été échangée avec les cations les plus fréquemment présents dans les smectites, soit Na, Mg, Ca et K (tableau 4-3).

Une différence importante de réactivité existe entre les échantillons en fonction du cation interfoliaire puisque l'on peut passer de 0 à 40% de smectites détruites ; cette différence est liée à l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire.

échantillon	Etat de l'espace interfoliaire	pH de départ de la solution	% de destruction de la phase argileuse
SWy-2	Naturel	9.5-10	30-40
SWy-2	Echangé Ca	8.5	15-25
Ordu	Naturel (Ca)	8.5	10-20
SWy-2	Echangé Mg	7.5	15-25
SWy-2	Echangé K	8-9 (ajout de KOH)	0-5

Tableau 4-3 : comparaison de la réactivité de la SWy-2 en condition « oxygène » à quarante-cinq jours en fonction du cation interfoliaire.

Dans le tableau 4-4, on retrouve la distance entre feuillets des montmorillonites et beidellites en milieu hydraté en fonction du cation compensateur.

	Na	Ca	K
Montmorillonite	illimité	19.2Å	15.5Å
Beidellite	illimité	18.6Å	12.5Å

Tableau 4-4 : valeurs des distances de gonflement dans l'eau pour SWy-1 (montmorillonite) et pour Black Jack Mine (beidellite) (Suquet, 1978).

La distance interfoliaire des smectites est dépendante de l'état d'hydratation des cations interfoliaires (Norrish, 1954 ; Pons, 1980). Le sodium s'entoure d'une sphère

d'hydratation qui peut être illimitée. Les feuillets de l'argile sont alors très éloignés les uns des autres (figure 3-38 (a)). Le calcium et le magnésium ont une sphère d'hydratation à trois couches d'eau, la distance entre les feuillets est alors de 18-19 Å (figure 3-38 (b)). Pour le potassium, l'état d'hydratation est plus complexe : une ou deux couches d'eau peuvent se trouver dans l'espace interfoliaire donc deux distances interfoliaires sont possibles : 12.5 et 15.5 Å (Mamy, 1968 ; Besson, 1980 ; Pons, 1980). Le potassium est le cation le moins hydraté et donc celui qui est le plus proche du feuillet (figure 3-38 (c)).

4.3.3. L'effet lié au sodium.

Pour mettre en évidence l'éventuel effet « modificateur de la vitesse de réaction » du sodium, deux des smectites naturellement calciques ont été échangées Na. Les argiles choisies sont la SbId et la SAz-1, des argiles à faible teneur en fer. Les résultats sont donnés dans le tableau 4-5.

Le rôle promoteur de réactivité du sodium est manifeste. Ainsi, la SAz-1 ne réagit pas en milieu oxique lorsque la composition interfoliaire est maintenue dans son état naturel, tandis qu'une réaction se produit si un échange sodique a préalablement été réalisé. Pour la SbId, l'augmentation de la réactivité après échange sodique est aussi sensible.

Echantillon	Etat de l'espace interfoliaire	% de destruction de la phase argileuse
SbId	Naturel	30-40
SbId	Echangé Na	45-55
SAz-1	Naturel	0
SAz-1	Echangé Na	10-20

Tableau 4-5 : comparaison de la réactivité des smectites en conditions « oxiques », à quarante-cinq jours, entre l'état naturel et l'état échangé sodique.

4.3.4. L'effet lié au potassium.

Pour mettre en évidence l'effet « modificateur de la vitesse de réaction » du potassium, la même démarche que pour le sodium a été appliquée. Deux smectites sont échangées potassiques : la SWy-2 et la Garfield. Un peu de KOH a été rajouté à la solution pour éviter un pH de départ acide qui entraînerait une autre réaction (voir : le rôle du pH chapitre 3-4-2). Le résultat est présenté tableau 4-6.

Echantillon	Etat de l'espace interfoliaire	% de destruction de la phase argileuse
SWy-2	Naturel	30-40
SWy-2	Echangé K	0-5
Garfield	Naturel	75-85
Garfield	Echangé K	40-50

Tableau 4-6 : comparaison de la réactivité des smectites en conditions « oxiques », à quarante-cinq jours, entre l'état naturel et l'état échangé potassique.

La réactivité diminue fortement lorsque les argiles sont échangées potassiques. L'effet d'inhibition du potassium est très important : la réactivité diminue d'environ 50% pour la Garfield et la SWy-2 ne réagit plus. L'effet est beaucoup plus important lors d'un échange calcium-potassium que lors d'un échange calcium-sodium.

4.3.5. Conclusion sur le rôle de l'espace interfoliaire.

La réaction des smectites dioctaédriques passe par l'espace interfoliaire. Il est nécessaire d'ouvrir au maximum cet espace pour que l'avancement de la réaction soit maximum. Le potassium, qui ferme les feuillets, est un élément limitant l'avancement de la réaction tandis que le sodium, qui ouvre les feuillets, favorise la réaction avec le fer métal. La réaction n'a pas lieu par l'espace interfoliaire pour les phyllosilicates de type mica. Une réaction par les bords de feuillets n'est pas exclue, mais ne peut être que beaucoup plus lente car la surface réactionnelle accessible est bien plus faible que lorsque l'espace interfoliaire est ouvert. Cette réaction potentiellement envisageable n'a pas été observée dans la durée des expériences de cette étude.

Discussion – Conclusion

Discussion – Conclusion.

Rappelons d'abord les principaux résultats des différentes expériences et mesures faites dans cette étude.

Les interactions entre le fer métal et les smectites dépendent avant tout du pH. En milieu acide, l'argile n'est pas détruite alors que le fer métal se déstabilise pour former de la magnétite. A pH basique, la réaction implique la smectite et le fer métal et engendre la déstabilisation de la smectite et la genèse de nouvelles phases (magnétite, phase gel et phase phyllosilicate à 7Å).

La réaction n'a pas lieu avec les smectites trioctaédriques, quelque soient leurs compositions chimiques (aucune déstabilisation des saponites qu'elles soient ferrifères ou non). Avec les smectites dioctaédriques, l'avancement de la réaction varie en fonction de la structure de la smectite (entre 0% et 50% de smectite détruite avec les montmorillonites, jusqu'à 100% avec les nontronites). Quelle que soit la smectite dioctaédrique de départ, la réaction évolue fortement dans les quarante-cinq premiers jours.

Le taux de déstabilisation des smectites dioctaédriques en présence de fer métal dépend de plusieurs paramètres structuraux :

- La présence et la répartition du fer dans la couche octaédrique.

Le fer ferrique en position octaédrique est l'élément de l'argile indispensable à la réaction. Une quantité minime de fer (0.12 atomes par maille) est suffisante pour déstabiliser une grande partie de l'argile de départ. La clusterisation du fer ferrique ou l'existence de paires Fe-Fe dans la couche octaédrique des smectites est un élément exacerbant potentiellement la réaction.

- L'ouverture de l'espace interfoliaire.

Pour que la réaction ait lieu, il est nécessaire que l'espace interfoliaire des argiles soit ouvert. Les phyllosilicates 2:1 non gonflantes ne réagissent pas même s'ils présentent de grandes quantités de fer octaédrique (glauconite). Pour les smectites,

l'échange du cation interfoliaire par du potassium freine la réaction, par opposition au sodium qui favorise la réaction.

- La présence de charges tétraédriques.

La déstabilisation de l'argile semble d'autant plus importante que le déficit de charges de l'argile de départ est situé en tétraèdre. Les beidellites, toute chose égale par ailleurs, réagissent davantage que les montmorillonites (70% de déstabilisation de la beidellite SbId et 50% pour la montmorillonite SWy-2).

Il n'est pas exclu qu'une réaction de bords de feuillets ait lieu, dans les échantillons décrits comme non réactifs ; mais avec une cinétique beaucoup plus lente que celle de la réaction décrite dans cette étude.

L'apparition de nouveaux matériaux (magnétite et phase gel) est corrélée à la destruction de la smectite. Une nouvelle phase argileuse ferrifère à 7Å cristallise dans la phase gel avec un rapport fer(II)/fer(III) qui diffère suivant la taille des particules : 50/50 pour les grosses particules et 20/80 pour les petites particules. Dans tous les cas, la phase 50/50 a été observée.

Cette nouvelle phase argileuse 7Å est plus ou moins bien cristallisée suivant la smectite de départ :

- Avec la nontronite, la genèse de la phase 7Å est rapide avec un grand nombre de particules mal cristallisées (10-15 feuillets).
- Avec la beidellite la genèse est moins rapide avec une quantité de cristaux moindre mais mieux cristallisés (jusqu'à 100 feuillets).
- La montmorillonite favorise une genèse encore plus lente avec des cristaux bien développés (jusqu'à 300 feuillets empilés) lorsqu'ils existent, car leur croissance semble aléatoire.

Les observations effectuées dans cette étude vont permettre de tenter de mieux contraindre les mécanismes réactionnels qui conduisent à la déstabilisation de la smectite initiale et à la formation de nouvelles phases dont la phase phyllosilicate à 7Å.

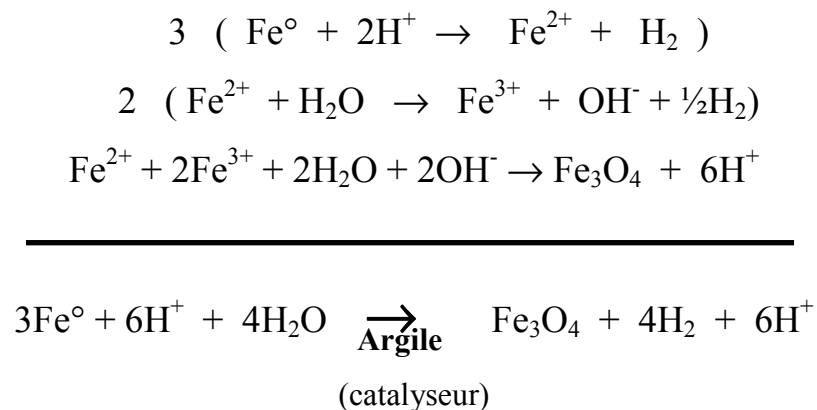
5.1. Une réaction qui dépend du pH.

5.1.1. Réactivité en milieu acide.

Dans un système fer métal, eau Milli Q à 80°C, sans argile, le pH est de 6 et aucune réaction ne se produit en quarante-cinq jours.

L'introduction d'argile dans le système induit des modifications de pH (chapitre 3-4-2). Si le pH de départ du système fer métal/argile est à une valeur inférieure à 7 (soit en fonction de l'argile choisie soit par ajout de HCl), on observe une oxydation du fer métal très rapide conduisant à la formation de magnétite. En milieu acide, la réaction d'oxydation du fer métal est donc fortement accélérée par la présence d'argile qui joue le rôle de catalyseur. Cette fonction des argiles, due à leur importante surface spécifique, est d'ailleurs bien connue dans diverses réactions catalytiques (Caillière & Henin, 1982).

La réaction de corrosion du fer pour former de la magnétite est la suivante :



La réaction redox est une réaction $\text{Fe}^\circ/\text{H}^+$ (en solution). Elle se passe à la surface de l'argile lorsque le pH est acide.

5.1.2. Réactivité en milieu basique

Avec la plus grande partie des smectites, le pH de départ du système fer/argile est basique (entre 7 et 11). A ce pH, les interactions entre le fer métal et l'argile conduisent à une réaction différente de celle observée en milieu acide. Globalement, la réaction peut être schématisée par l'équation suivante :



La solution ne contient plus assez de protons pour permettre l'oxydation du fer métal. L'argile possède des protons ainsi qu'un élément à valence variable accepteur d'électrons (le fer(III)). Plutôt que de jouer le rôle de catalyseur, l'argile rentre alors, en tant que réactif, dans un processus réactionnel.

Différents couples réactionnels peuvent être envisagés :

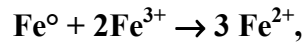
- $\text{Fe}^{\circ} / \text{H}^{+}$ de bords des feuillets d'argile ;
- $\text{Fe}^{\circ} / \text{H}^{+}$ de l'espace interfoliaire de l'argile ;
- $\text{Fe}^{\circ} / \text{Fe}^{3+}$ structuraux de l'argile ;
- $\text{Fe}^{\circ} / \text{H}^{+}$ structuraux de l'argile.

Compte tenu des observations faites dans les expériences précédentes :

Le couple réactionnel $\text{Fe}^{\circ} / \text{H}^{+}$ de bords de feuillets ne semble pas être le couple réactionnel majeur, sinon les glauconites réagiraient autant que les smectites, ce qui n'est pas le cas.

Le couple réactionnel $\text{Fe}^{\circ} / \text{H}^{+}$ de l'espace interfoliaire n'explique pas la destruction de la structure des feuillets. Même si les protons interfoliaires sont les moins liés à la structure et donc les plus facilement mobilisables, ils ne peuvent être les seuls à réagir.

Le couple réactionnel $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ ne peut pas être le couple initialement mis en jeu dans une réaction simple du type :



car sinon le fer(III) tétraédrique des saponites serait concerné et réduit. L'ion Fe^{2+} en site tétraédrique n'existe pas dans les phyllosilicates naturels car sa taille est trop grande pour maintenir une coordinance IV. Par conséquent, en cas de réduction du fer structural tétraédrique, les feuillets de saponite se détruiraient, ce qui n'est pas le cas.

Par contre, le couple réactionnel Fe^0/H^+ structuraux des feuillets doit être considéré dès lors que l'ouverture de l'espace interfoliaire permet l'accessibilité aux protons structuraux qui sont liés à la couche octaédrique.

5.2. Réaction fer métal/smectite en milieu basique.

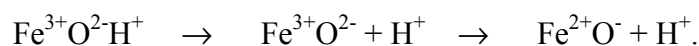
5.2.1. La destruction des smectites en présence de fer métal.

a) Proposition d'un mécanisme réactionnel.

A pH basique, le fer métal n'a que l'argile comme source de protons. La corrosion du fer métal implique le prélèvement de protons à la smectite. Les plus accessibles étant ceux de l'espace interfoliaire (figure 5-1), on peut s'attendre à ce qu'ils soient les premiers concernés. Mais ils sont peu nombreux. La poursuite de la corrosion du fer métal implique une interaction entre celui-ci et les protons structuraux de l'argile.

Un mécanisme réactionnel possible impliquant les protons structuraux des smectites dioctaédriques riches en fer(III) est schématisé sur la figure 5-2. Il peut être décomposé en trois étapes :

1. Départ du proton lié à un Fe^{3+} octaédrique, avec transfert d'un électron de l'oxygène vers le Fe^{3+} (figure 5-2 (a)).



La présence de fer(II) dans la structure crée alors un déséquilibre local de charge.

2. Le déficit local de charges dans l'octaèdre peut être compensé par l'arrivée de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire en provenance de la solution, Mais ça ne peut être le phénomène majeur car peu de cations sont disponibles dans la solution. Par contre, un rééquilibrage des charges peut se faire par déplacement des ions Fe^{2+} dans la couche octaédrique pour former des zones trioctaédriques (figures 5-2 (b)). Ceci suppose une migration cationique. Ce phénomène a déjà été fréquemment observé dans les argiles lors de la dehydroxylation des micas et des smectites (Drits *et*

al., 1996 ; Muller *et al.*, 2000a, 2000b) et de la réduction des nontronites (Manceau *et al.*, 2000a, 2000b ; Fialips *et al.*, 2002b). En l'absence de lacunes (argiles trioctaédriques), le fer ne pouvant se déplacer, la réaction devrait être bloquée, la déstabilisation de l'argile ne pouvant avoir lieu.

3. La clusterisation éventuelle du fer(II) s'accompagne parallèlement d'une clusterisation de lacunes octaédriques (figure 5-2 (c)). Ces zones composées de plusieurs lacunes adjacentes, fortement déficitaires en charges, ne sont pas stables et représentent des sources de rupture de la couche octaédrique. La smectite se déstructure alors et se transforme en gel.

La destruction de la smectite sera d'autant plus importante que la quantité de fer octaédrique sera élevée

Un mécanisme de réaction analogue peut être envisagé dans les smectites pauvres en fer(III). Une petite quantité de fer octaédrique (5%) peut être suffisante pour déstabiliser l'argile (figure 5-3) à condition que les atomes de fer soient assez proches les uns des autres.

Un tel mécanisme réactionnel est en accord avec tous les critères déterminés lors de nos expériences en milieu basique :

- Nécessité de la présence de Fe^{3+} en octaèdre ;
- Nécessité d'une structure dioctaédrique ;
- Ouverture de l'espace interfoliaire ;
- Pas de réactivité du Fe^{3+} tétraédrique ;

Il n'est évidemment pas exclu que cette réaction soit accompagnée d'une réaction impliquant les protons de bord de feuillets (figure 5-4). Si au contact du fer métal, la smectite perd un proton de bord, un ion fer(III) adjacent dans la couche octaédrique peut capter l'électron et devenir ferreux.

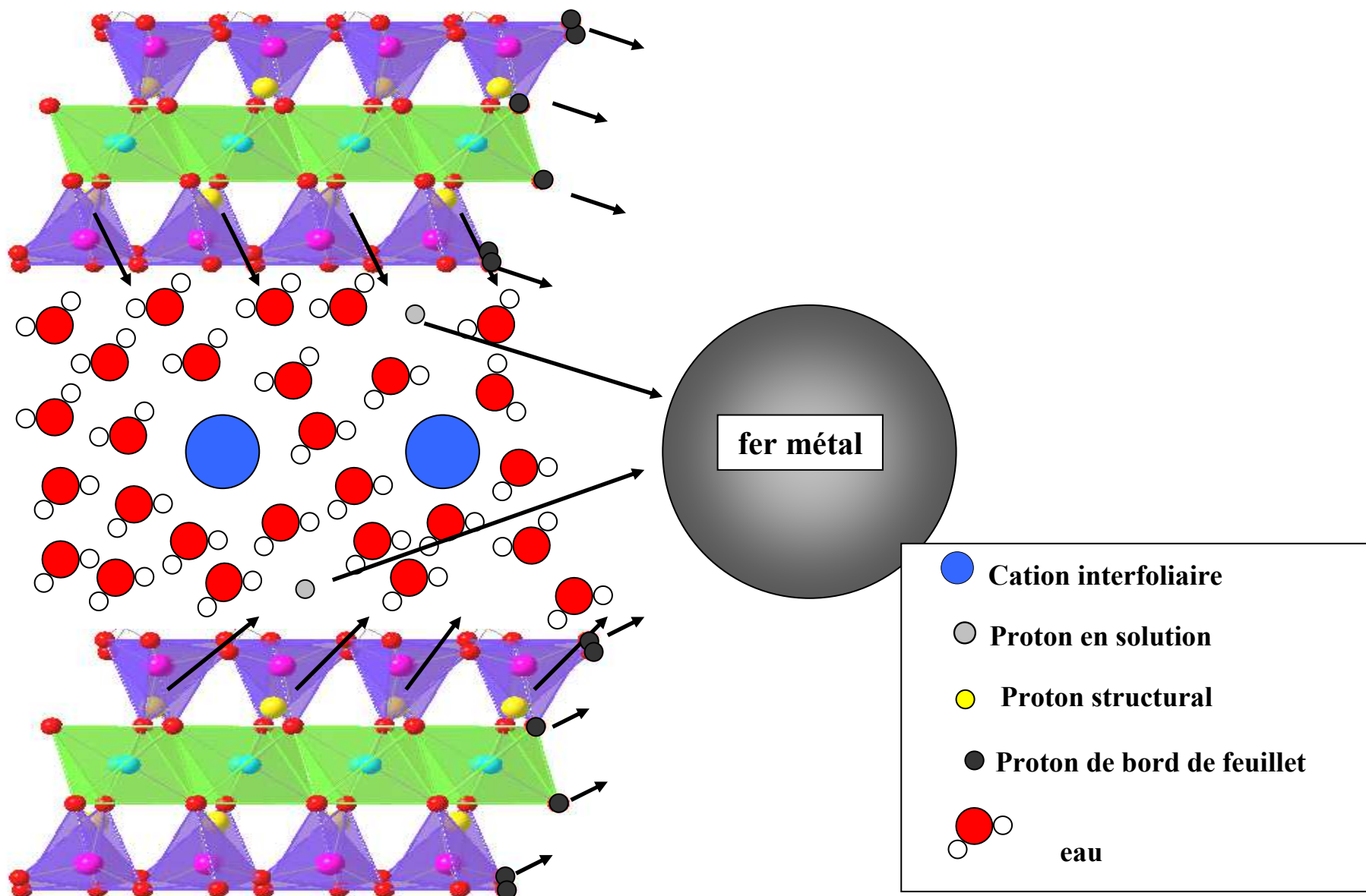


Figure 5-1 : schéma représentant le départ des différents types de protons d'une smectites hydratée.

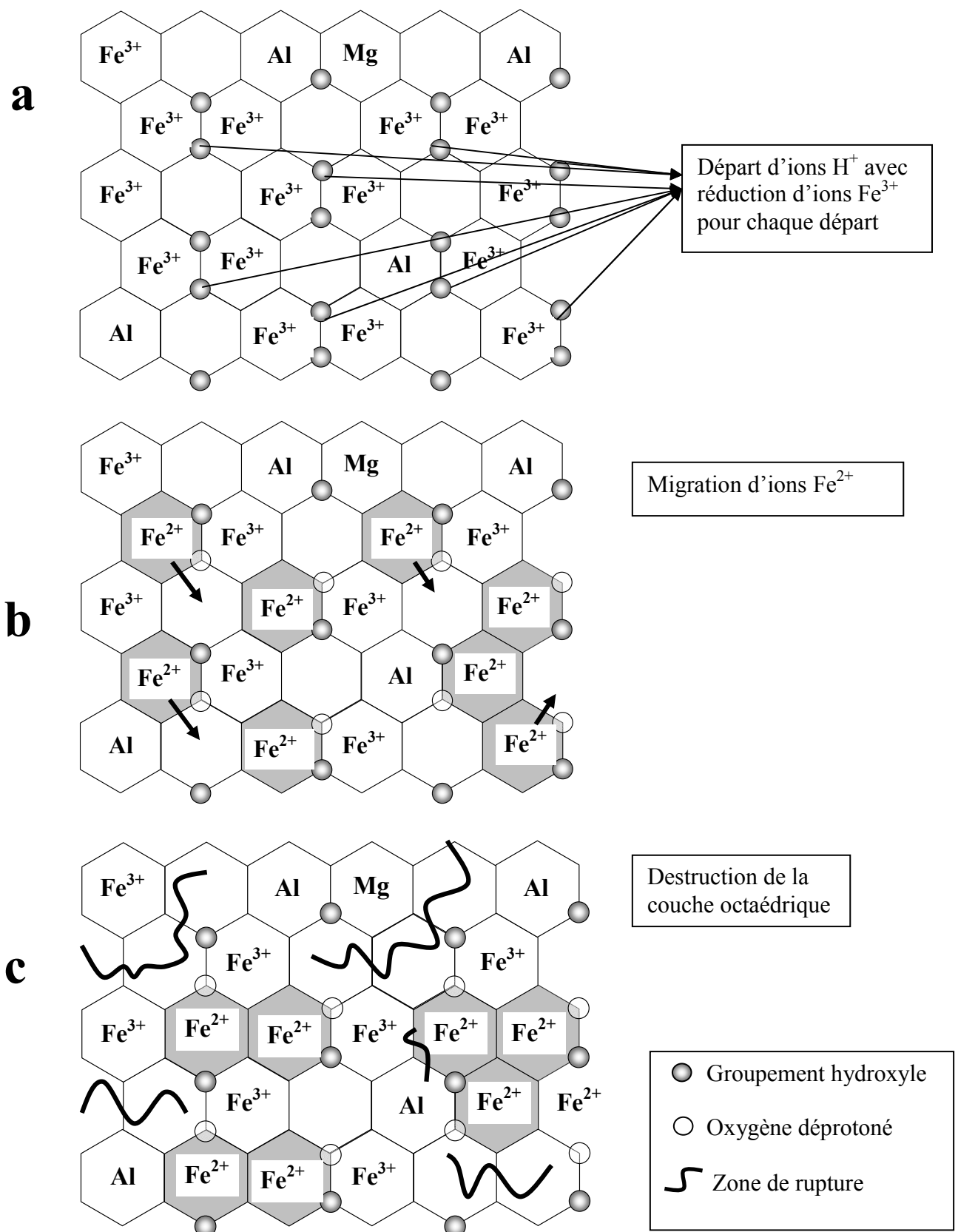


Figure 5-2 : Mécanisme de destabilisation d'une smectite riche en fer(III) (représentation de la couche octaédrique dans le plan (a,b))

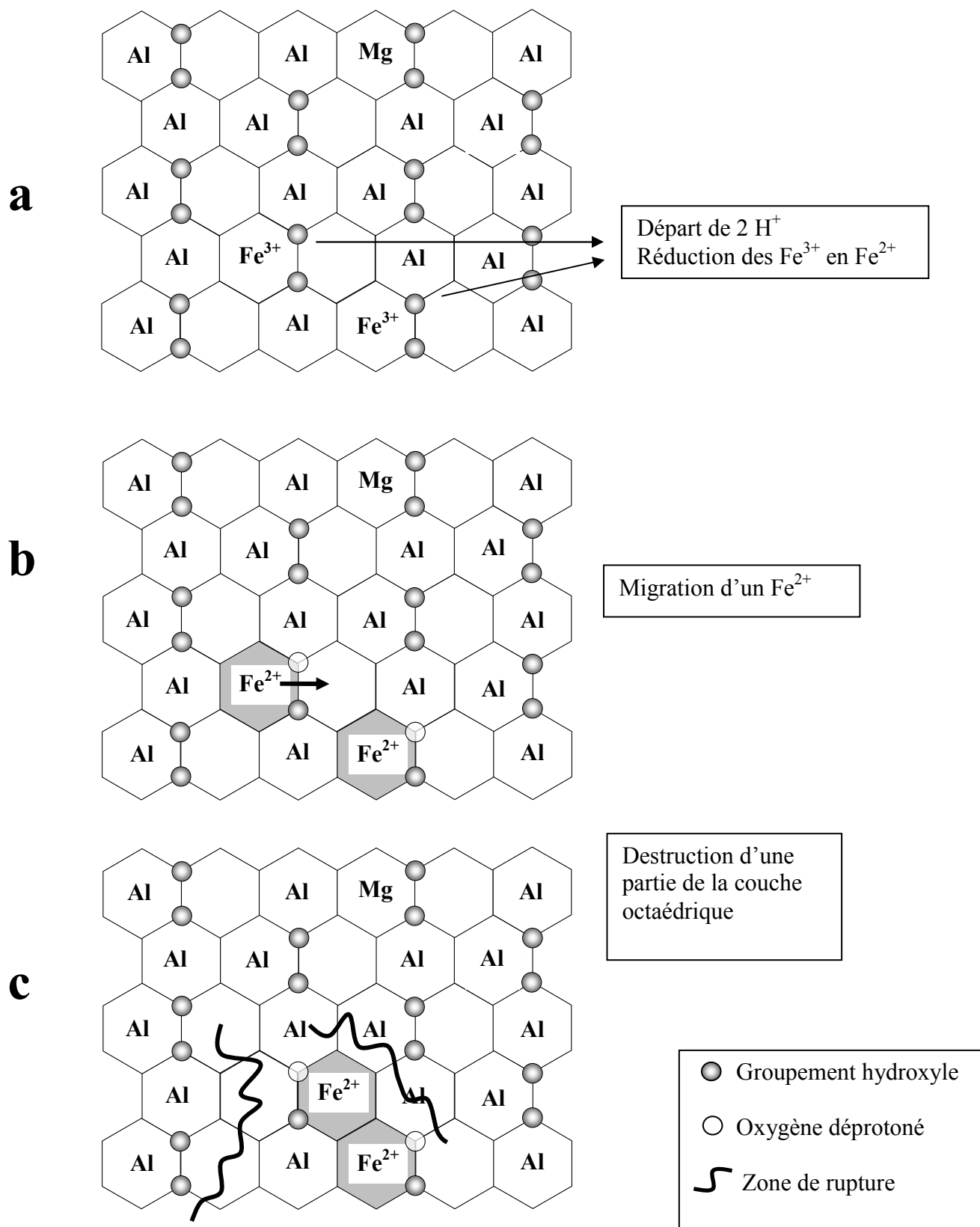


Figure 5-3 : Mécanisme de déstabilisation d'une smectite pauvre en fer(III)
(représentation de la couche octaédrique dans le plan (a,b))

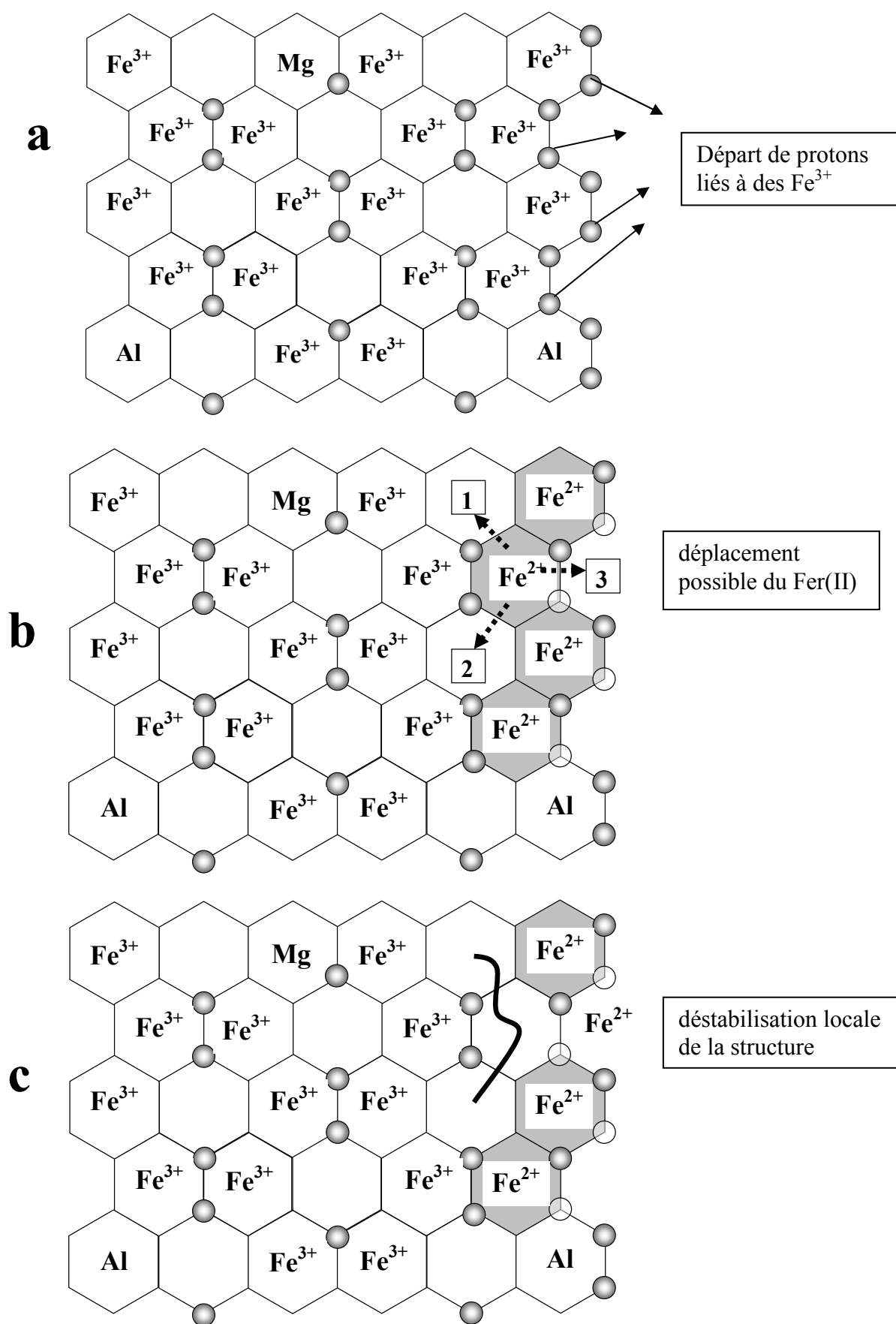


Figure 5-4 : Réactivité de bord de feuillets, (représentation de la couche octaédrique dans le plan (a,b) d'une smectite riche en fer(III) (type nontronite)).

Cet ion Fe^{2+} a trois sites vacants proches (figure 5-4 (b)), mais il lui est difficile de migrer vers les positions 1 et 2 car l'électron qu'il vient de capter est certainement encore partiellement lié à l'oxygène déprotoné. Par contre, le fer ferreux peut migrer dans la cavité hexagonale vacante commune avec l'oxygène, soit en position 3. Cette migration correspond à la destruction du bord du feuillet, une zone de trois lacunes consécutives se formant (figure 5-4 (c)).

Une destruction de bord de feuillet peut se produire dans un matériau fortement ferrique et engendrer la destruction progressive de la structure. Cependant, il est très peu probable qu'une argile à 5% de fer en couche octaédrique comme la SbId puisse être déstabilisée par un tel effet de bord, la réaction sera au maximum une déstabilisation localisée de la smectite.

En résumé, dans un système fer/argile en milieu basique, la réaction principale met en jeu le couple réactionnel Fe^0/H^+ structuraux de l'argile liés à des Fe(III) octaédriques.

b) Comparaison avec la réduction des nontronites .

Le processus réactionnel proposé peut être mis en parallèle avec celui avancé pour la réduction des nontronites (avec un réducteur « fort »: le dithionite de sodium), phénomène plusieurs fois étudié (Stucki *et al.*, 1984a, 1984b ; Manceau *et al.*, 2000b ; Drits & Manceau, 2000 ; Fialips *et al.*, 2002a, 2002b ; etc). Les conditions expérimentales sont assez différentes de celles exposées ici : la réaction en milieu alcalin est violente, rapide (quelques heures) et il est possible d'obtenir une structure « stable » en milieu réducteur alcalin : une nontronite réduite avec des clusters de fer ferreux.

Il est considéré, lors de cette réaction, que la réduction du fer ferrique en fer ferreux s'accompagne d'une augmentation de la quantité de sodium interfoliaire (pour compenser le déficit de charge : Stucki *et al.*, 1984b) et d'une perte de groupements hydroxyles (Roth & Tullock, 1973). Pour stabiliser la structure, le fer ferreux se ségrège en migrant d'un site trans-occupé vers un site cis-vacant (Manceau *et al.*, 2000b). La couche octaédrique de la nontronite, une fois réduite, se compose de clusters de fer ferreux et de clusters de lacunes, comme cela est proposé dans l'interprétation de nos expériences.

Les nontronites réduites avec le dithionite de sodium sont stables, il est même possible de les réoxyder (Fialips et al., 2002b), ce qui semble en contradiction avec le mécanisme proposé ci-avant pour la déstabilisation des smectites en présence de fer métal.

Mais Stucki *et al.* (1984a) précisent bien que le mécanisme de réduction du fer contenu dans les smectites dioctaédriques dépend de l'agent réducteur et des caractéristiques physico-chimiques de la solution. Etant donné la différence de conditions entre une réduction par le fer métal et par le dithionite (pH, présence ou non d'alcalin, réducteur plus ou moins fort,...), il est possible que la réduction de nos smectites ne soit pas exactement identique.

Dans le cas de la déstabilisation des smectites en présence de fer métal, il y a absence de sodium pour compenser le déficit de charges engendré par la réduction du fer(III) octaédrique. La déstabilisation de la smectite pourrait alors avoir lieu.

Le seul cation disponible pour remplacer le sodium est le fer(II) issu de l'oxydation du fer métal. Après un échange cationique, la présence de fer(II) dans l'espace interfoliaire des smectites résiduelles, n'a pas été mise en évidence. La présence de fer(II) dans l'espace interfoliaire n'est toutefois pas exclue.

5.2.2. Nucléation croissance en phase gel.

La déstabilisation partielle des deux réactifs est le premier aspect de la réaction entre les smectites dioctaédriques et le fer métal. Le second aspect est celui de la genèse de nouveaux matériaux : formation de magnétite et d'une matrice gel contenant une nouvelle phase argileuse.

La matrice gel contient Si,Al et Fe, dans des proportions qui dépendent de la composition chimique de la phase argileuse de départ, de la cinétique de déstabilisation de l'argile et de la quantité de fer métal oxydé. Les cations présents initialement dans l'espace interfoliaire des smectites se retrouvent en partie en solution.

La nouvelle phase argileuse, qui cristallise dans cette matrice gel, est un phyllosilicate 1:1 ferrique quelque soit l'argile de départ. Il n'a jamais été observé de

phases à 14Å (type chlorite) dans les conditions expérimentales décrites ici, ni en DRX ni en MET HR.

Si on arrive à extraire du gel une grande partie de la smectite résiduelle, du fer métal et de la magnétite, il est impossible de séparer le gel de la phase 7Å. C'est un processus de croissance dans une matrice gel et non un processus de type dissolution recristallisation en solution.

a) Les différences entre phases 7Å, en fonction de la smectite de départ.

i) A partir des smectites à charge tétraédrique (beidellites, nontronites).

Le tableau 5-2, regroupe les trois smectites à charge tétraédrique pour lesquelles les phases 7Å néoformées ont été étudiées en MET (analyse chimique et EELS). La phase à 50/50 fer(II)/fer(III) a été systématiquement observée dans les trois échantillons. La phase minoritaire (20/80) traduisant un état redox plus oxydant ne semble pas exister dans les produits de réaction issus de la nontronite Garfield.

	Smectite de départ			Phase 7Å 50/50		Phase 7Å 20/80
	% de destruction	Charge tétraédrique	Quantité de Fe ³⁺ en octaèdre	Formule chimique	Nombre moyen de feuillets	Nombre moyen de feuillets
Garfield	95	-0.78	3.76	Si _{1.9} Al _{0.1} Al _{0.2} Fe ²⁺ _{1.1} Fe ³⁺ _{1.2}	10 feuillets	
Drayton	70	-0.62	1.06	Si _{1.6} Al _{0.4} Al _{0.3} Fe ²⁺ _{1.1} Fe ³⁺ _{1.1}	30-40 feuillets	10 feuillets
SbId	65	-0.47	0.21	Si _{1.25} Al _{0.7} Fe ³⁺ _{0.05} Fe ²⁺ _{1.4} Fe ³⁺ _{1.32}	80-100 feuillets	10 feuillets

Tableau 5-2 : Beidellites : proportion de destruction, charge tétraédrique (par maille), quantité de fer octaédrique (par maille), type et composition chimique des phases 7Å.

Plus il y a de fer dans la couche octaédrique de la smectite de départ (SbId → Drayton → Garfield), plus la destruction de cette phase argileuse est rapide et moins la phase 7Å (50/50) est bien cristallisée. Avec la Garfield, une grande quantité de petits cristaux se sont formés et ont coalescé en créant des particules un peu plus grosses. La germination semble donc être rapide et favorisée par rapport à la croissance. Moins les argiles sont ferrifères, moins on trouve de cristaux et plus la croissance semble favorisée : la SbId donnant une phase à 7Å un peu mieux cristallisée et aussi un peu plus ferrifère. La destruction du matériau de départ étant plus progressive, la croissance est favorisée.

ii) A partir des smectites à charge octaédrique (montmorillonites).

Il n'existe pas de montmorillonites à forte teneur en fer dans la couche octaédrique. Le parallèle avec les beidellites n'est donc possible que pour des teneurs en fer inférieures à un atome de fer par maille. Les phases 7Å 20/80 issues de la réaction des montmorillonites sont présentes en petite quantité et mal cristallisées. Les phases 7Å 50/50 apparaissent aléatoirement. Mais, lorsque elles croissent, elles sont aussi les mieux cristallisées (300 feuillets empilés, cristaux hexagonaux parfaits) (figures 3-21 et 3-24) et les plus riches en fer, étant plus proches du pôle cronstedtite que du pôle berthiérine (figure 5-5).

La phase à 7Å est composée de tétraèdres de silicium, d'aluminium et éventuellement de fer, ainsi que d'octaèdres de fer et d'aluminium. Toutes les phases 7Å étudiées sont substituées en couche tétraédrique par Al^{3+} et éventuellement par Fe^{3+} .

Le gel issu de la destruction de la smectite et du fer métal est composé de tétraèdres et octaèdres de silicium, d'aluminium et de fer. Ces tétraèdres et octaèdres sont potentiellement disponibles pour se recombinaison afin de former la phase 7Å (figure 5-6).

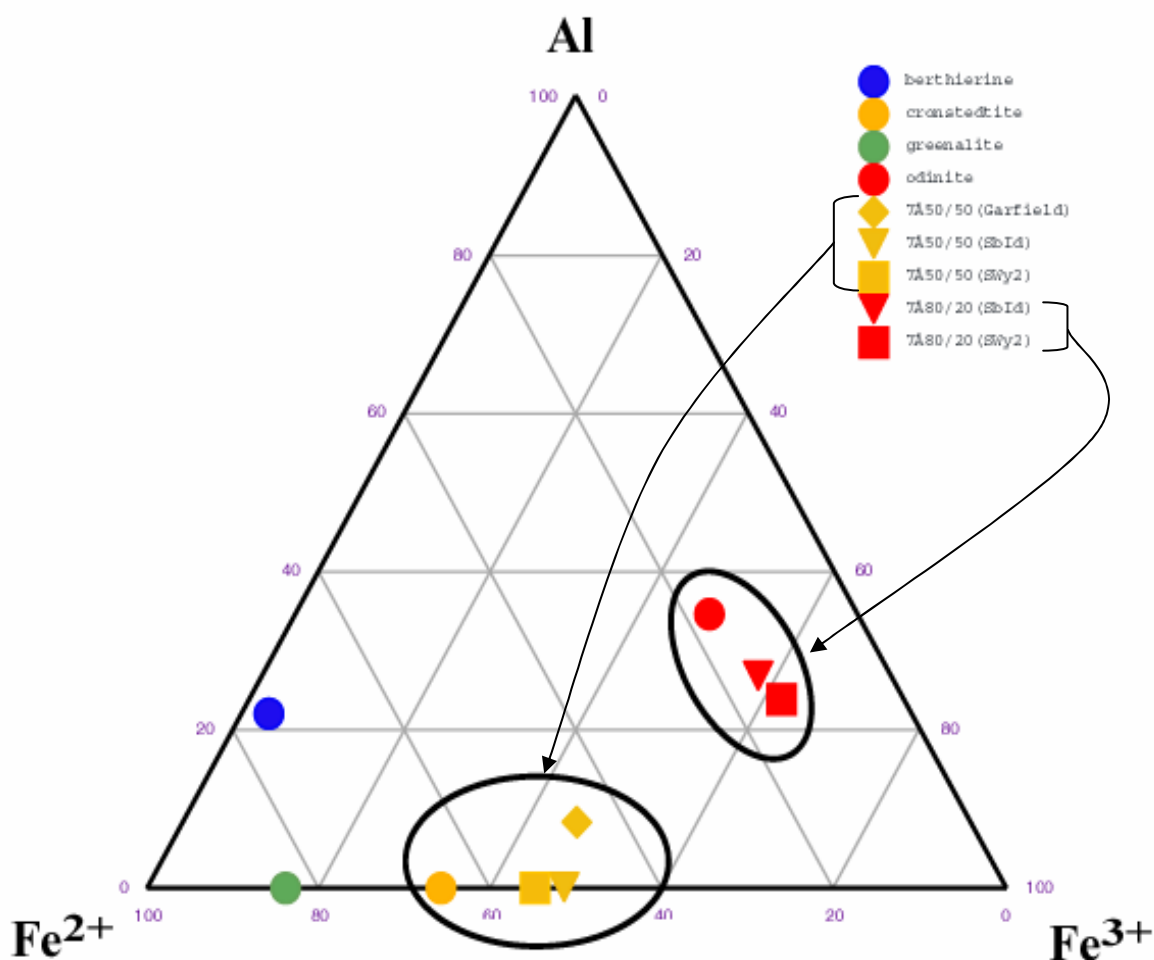
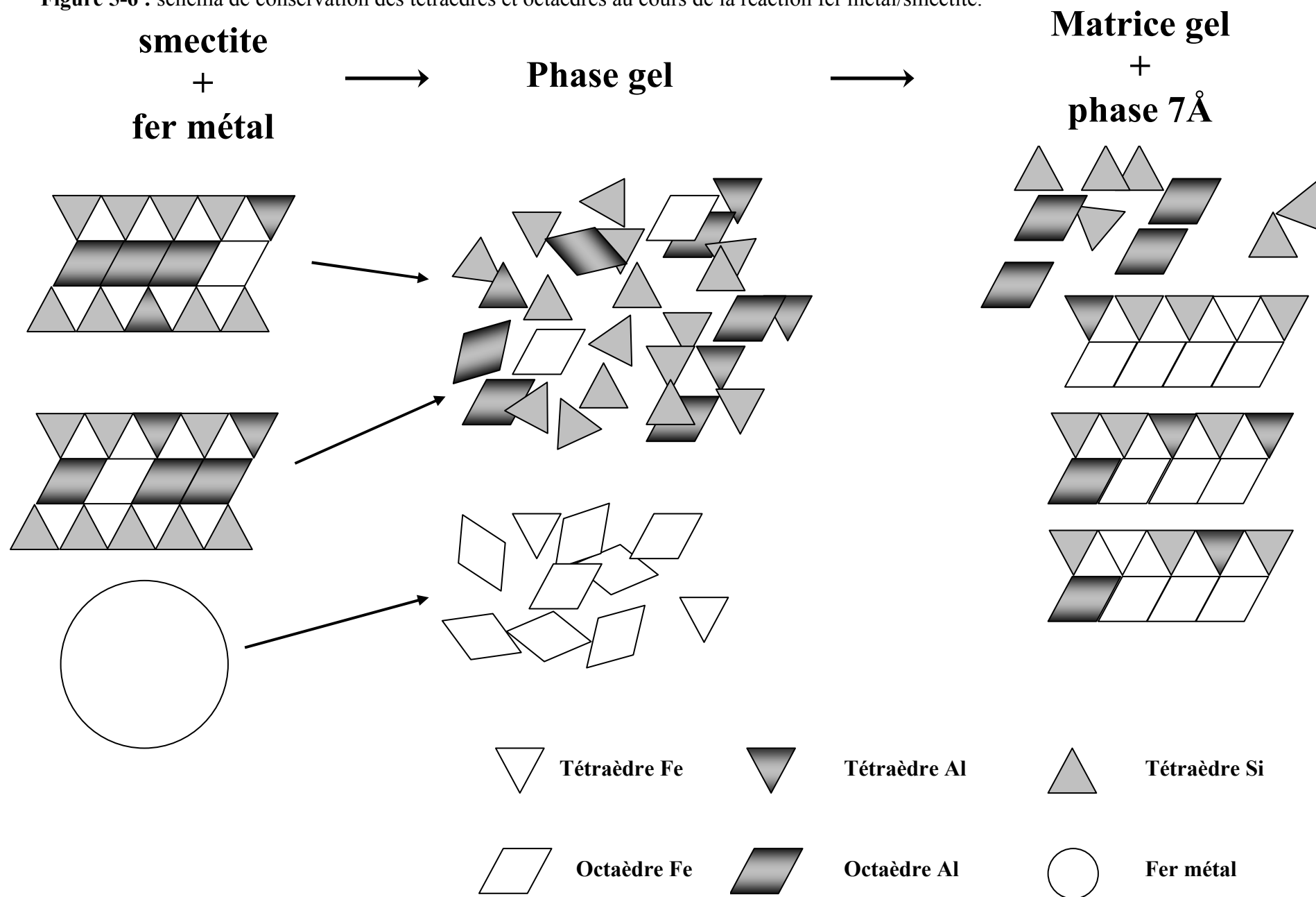


Figure 5-5 : composition octaédrique des phases à 7Å ferrifères de référence et des phases à 7Å néoformées (fer(II)/fer(III) 50/50 (jaune) et 20/80 (rouge), ■ SWy-2, ▼ SbId, ◆ Garfield).

Lors de la destruction des smectites à déficit tétraédrique (beidellites et nontronites), de l'aluminium tétraédrique est directement disponible dans le gel pour la synthèse de phase 7Å. Ce n'est pas le cas des montmorillonites, qui ne contiennent pas de substitutions tétraédriques. Cette absence d'aluminium tétraédrique peut expliquer les problèmes de synthèse de phase 7Å, qui elle possède systématiquement des substitutions tétraédriques.

Figure 5-6 : schéma de conservation des tétraèdres et octaèdres au cours de la réaction fer métal/smectite.



b) Différences entre les deux différents morphotypes de phases 7Å présentant des rapports fer(II)/fer(III) 50/50 et 20/80.

La phase 7Å avec un rapport fer(II)/fer(III) de 20/80 est une phase mal cristallisée (10 à 15 feuilletés en moyenne). Sa composition chimique est beaucoup plus proche d'une odinite que d'une cronstedtite (figure 5-5) et la variation, en ce qui concerne le rapport fer(II)/fer(III) comparée à la 50/50, est caractéristique d'un milieu beaucoup plus oxydant que celui nécessaire à la synthèse de la phase 50/50. Un tel changement est peu probable dans un temps de réaction de quarante-cinq jours (pour les expériences faites en milieu anoxique). A partir du moment où l'argile se détruit, le milieu dans lequel la phase 7Å cristallise est et reste réducteur. La phase 7Å à 20/80 ne peut donc pas être le précurseur de cristaux plus gros à 50/50. Trois autres hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la présence de ces particules 20/80 :

- l'oxydation des petites particules de phases 7Å 50/50. A la sortie des échantillons, aucune précaution n'est prise pour garder le milieu réducteur. Or, il a été constaté une instabilité de l'état redox des particules de phase 7Å issues de la nontronite Garfield sous le faisceau d'électrons en EELS (figure 5-8). Après une minute sous faisceau d'électrons, les particules 50/50 n'ont plus qu'un rapport fer(II)/fer(III) de 20/80 ;
- leur formation, à partir du gel, lors de l'ouverture de l'échantillon à la sortie de l'étuve ou lors du séchage de l'échantillon à l'étuve en milieu oxydant ; de la même manière que la lépidocrocite cristallise lorsque l'échantillon est laissé au contact de la solution à 25°C ;
- La présence d'un environnement local dans le gel favorisant la synthèse de phases proches des cronstedtites (en présence d'une grande quantité de fer) ou la synthèse de phases proches des odinites lorsque la concentration en fer est plus faible.

Intensité (U-A)

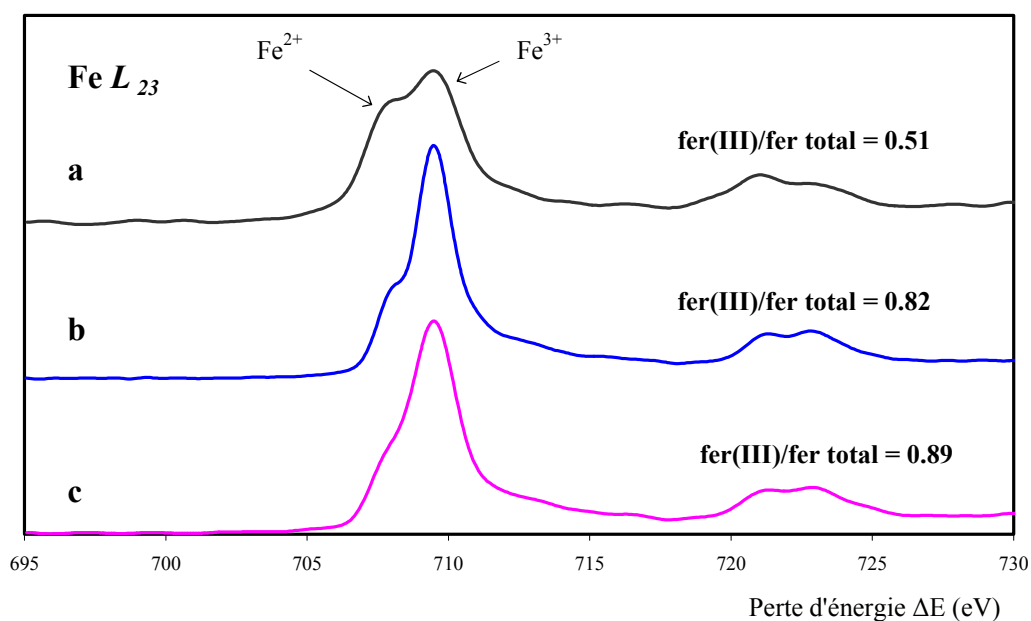


Figure 5-7 : spectre EELS d'une particule de phase 7Å issue de la Garfield : mesure prise (a) pendant 1 seconde, (b) pendant 1 seconde après analyse chimique EDS d'une minute, (c) pendant 1 minute après analyse chimique EDS d'une minute.

La première hypothèse proposée ci-dessus semble peu vraisemblable. En effet, même si l'oxydation à l'air ambiant des matériaux argileux contenant du fer(II) triocatédrrique a déjà été mise en évidence sur différentes argiles (Andrews *et al.*, 1983 ; Decarreau, 1983 ; Decarreau *et al.*, 1987 ; Badaut *et al.*, 1985, etc.), elle s'accompagne d'un départ de fer de la couche octaédrique de l'argile.

Dans notre cas, la différence entre les deux phases (fer(II)/fer(III) 50/50 et 20/80) n'est pas liée qu'à la valence du fer. En effet, la quantité de silicium et d'aluminium dans la phase (20/80) est plus importante que dans la phase (50/50). Une oxydation du fer(II) en fer(III) avec départ de fer de la couche octaédrique ne peut se concevoir qu'à quantité d'aluminium et de silicium constante.

Une oxydation de la phase (50/50) ne peut expliquer l'existence de la phase (20/80).

Les deux autres hypothèses proposées ci-dessus restent envisageables, il n'a pas été possible de les infirmer ou de les confirmer durant cette étude.

5.3. Comparaison avec les systèmes existants.

5.3.1. Formation et stabilité des phyllosilicates 1:1 ferrifères dans le milieu naturel.

Parmi les quatre familles de phases à 7Å, la berthierine est la plus étudiée car elle est la plus présente dans les sols.

Dans la diagenèse, les conditions de formation des berthierines ne semblent pas bien établies. Odin (1990) suggère que les précurseurs des berthierines soient des odinites alors que plusieurs autres auteurs (Bhattacharrya, 1983 ; Hornibrook & Longstaffe, 1996) proposent une formation des berthierines par dissolution de kaolinite en présence d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer. Les conditions de formation des berthierines sont données à température de 25°C, dans des milieux réducteurs contenant peu de soufre (pour éviter la formation de sulfures de fer) et peu de magnésium (pour éviter la formation d'autres phyllosilicates : saponite, chlorites,...) (Fritz & Toth, 1997).

Les berthierines sont souvent présentées comme des intermédiaires réactionnels. En effet, de nombreux auteurs ont mis en évidence la présence de chlorites avec les berthierines (Dean, 1983 ; Hillier & Velde, 1992 ; Moore & Hughes, 2000 ; etc.), les deux phases étant souvent interstratifiées (Hillier, 1991). Une transformation des berthierines vers les chlorites est envisagée (Walker & Thompson, 1990 ; Ehrenberg, 1993 ; Hillier, 1994), elle se ferait lors de l'augmentation de température dans la diagenèse : la température de transformation berthierine/chlorite variant entre 70 et 200°C (Walker & Thompson, 1990 ; Hillier, 1994 ; Hornibrook & Longstaffe, 1996).

Les conditions de formation des berthierines en milieu naturel sont assez proches des conditions de formation des phases 7Å de notre étude (conditions réductrices, grande quantité de fer, absence de soufre, basse température, peu de magnésium). Etant donné l'évolution des berthierines vers les chlorites, il n'est pas exclu que les phases 7Å formées dans nos expériences soient des intermédiaires réactionnels.

5.3.2. Interactions fer métal/matériaux silicatés en milieu naturel.

Les données géologiques sur les interactions avec le fer métal ne peuvent venir de la diagenèse car le fer à l'état métallique n'est pas présent sous cette forme dans les sols. Néanmoins, il existe un exemple de réaction avec le fer métal, celui des météorites. Certaines météorites contenant du fer métal, des sphérules silicatées et éventuellement du calcium et de l'aluminium ont subi une altération aqueuse à basse température (entre 20 et 150°C).

Les phases cristallisées dans ces météorites sont avant tout des sulfures de fer. Une des phases les plus abondantes dans ces systèmes est la tochilinite : un hydroxy-sulfure de fer lamellaire. Lorsque le soufre est consommé, les phases observées sont des phyllosilicates riches en fer : serpentines (berthierine et cronstedtite), chlorites, smectites ferrières et divers interstratifiés (Zolensky & McSween, 1988 ; Tomeoka *et al.*, 1989). Ces phyllosilicates ne sont pas parfaitement caractérisés (Brearley & Jones, 1998) et leur relation avec le fer métal demande à être précisée. Les phases d'altération sont très nombreuses, laissant entrevoir des conditions réactionnelles variées, notamment au niveau de l'état redox (Browning, 1996). Il apparaît que la cronstedtite est plus souvent présente dans les systèmes très riches en fer et où il reste du fer métal.

L'absence de sulfure et la faible concentration de magnésium dans notre système réactionnel explique certainement la non diversité des phases néo-formées (magnétite et phase 7Å) par opposition aux météorites. La présence d'un excès de fer métal au départ dans nos expériences est peut-être la cause de la formation d'une phase 7Å très riche en fer et proche de la cronstedtite.

5.3.3. Interactions fer métal/smectite dans d'autres conditions expérimentales.

Les études sur les interactions fer métal/argile sont plutôt rares, récentes et liées au stockage des déchets nucléaires.

Les études de Guillaume (2002) ont beaucoup porté sur les interactions oxydes de fer/argile. Mais dans certaines de ces expériences (à 300°C en présence d'oxydes de fer), du fer métal a été ajouté et la formation de chlorites ferrifères a été mise en évidence dans les produits de réaction. Ces résultats sont comparables aux genèses de chlorites ferrifères dans le milieu naturel à température supérieure à 200°C (séquences sédimentaires et diagénétiques).

A plus basse température (inférieure à 100°C), les résultats des études de Kohler (2001) et Habert (2000) tendent à montrer que la phase formée est une phase à 7Å.

Les études de Kohler sont plus difficiles à interpréter en ce qui concerne la chimie des phases 7Å observées. La présence de kaolinite dans les échantillons rend l'identification et la caractérisation de la phase à 7Å difficile.

Habert (2000) montre qu'en présence d'argile (FoCa) à 80°C en milieu hydraté, le fer métal n'est pas stable. Une phase gel se forme ainsi que des petits cristaux d'une phase mixte fer(II)/fer(III) nommée « berthierine ». La composition chimique de la phase 7Å néoformée identifiée $((\text{Si}_{1.82}\text{Al}_{0.18})(\text{Al}_{0.46}\text{Fe}^{\text{III}}_{1.07}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.74})\text{O}_5(\text{OH})_4 \text{Na}_{0.1})$ est obtenue en combinant une analyse chimique EDS en MET et une étude par spectroscopie Mössbauer. La phase 7Å appelée « berthierine » possède des substitutions tétraédriques compensées par un excès de charges octaédriques et elle est riche en fer(III) dans la couche octaédrique. Cette phase est très proche en composition chimique des phases 7Å fer(II)/fer(III) 20/80 observées dans notre étude.

La présence de phase à 7Å est aussi mise en évidence dans une autre étude liée au stockage des déchets nucléaires : l'expérience de Stripa. Les conditions de stockage y ont été reproduites en mettant en contact un conteneur métallique et des briques d'argile compactée de FoCa 7 (Latrille *et al.*, 2001). L'expérience est menée à 170°C. Après quatre ans, le matériau argileux est analysé. Dans la zone de contact entre l'argile et le conteneur métallique, l'observation MET montre une dissolution de la smectite pour former un gel à la périphérie duquel cristallise de la berthierine (Habert, 2000).

Bien que la différence soit notable entre nos expériences (grande quantité de fer métal, milieu très hydraté, température de 80°) et l'expérience de Stripa (argile compactée, conteneur métallique, température de 170°C), les conclusions de notre étude semblent applicables dans le contexte du stockage des déchets nucléaires. Les smectites dioctaédriques ne sont pas stables en présence du fer métal. Elles se déstabilisent pour former une matrice gel. Dans cette matrice, cristallise une phase à 7Å proche des odinites ou des cronstedtites.

5.4. Quelques préconisations pour le stockage des déchets nucléaires.

La réaction fer métal/argile en milieu hydraté à basse température va avoir lieu dans le processus de stockage des déchets nucléaires, au contact entre le conteneur métallique et la barrière ouvragée. Et même si elles ont eu l'objectif de ressembler aux conditions de stockage, les conditions expérimentales de la présente étude ne sont pas celles des conditions de stockage réelles. L'étude du comportement des argiles en conditions de stockage reste encore à faire, comme dans l'expérience de Stripa. Néanmoins, la présence de cristaux de phase à 7Å parmi les produits de réaction montre que le processus réactionnel y est probablement proche de celui identifié ici.

Une interrogation première est : la réaction restera-t-elle locale et engendrera-t-elle une couche de passivation à la surface des conteneurs métalliques ? Ou, au contraire,

entraînera-t-elle la déstabilisation de la barrière, la destruction du conteneur et la perte des propriétés de confinement ?

Si le pH des eaux de sites devenait acide, l'intégrité de la barrière ouvragée pourrait être maintenue, mais le conteneur métallique serait transformé en oxydes de fer. Les propriétés mécaniques du conteneur seraient alors fortement diminuées.

Si le pH reste basique, l'évolution du système sera la transformation d'une phase gonflante avec des propriétés d'échange cationique en une phase plus dense, mieux organisée, non gonflante et sans propriétés d'échanges. Des pertes des propriétés de confinement sont alors envisageables.

Il est cependant envisageable de faire évoluer le système en changeant d'argile, avec les deux contraintes suivantes : garder une structure gonflante et choisir une smectite trioctaédrique donc choisir une smectite du type saponite.

A l'état naturel, il n'existe pas de gisement de saponites exploités en France. La synthèse par contre se fait en laboratoire dans des conditions peu contraignantes et puisqu'elle peut se faire sans fer, la réactivité est dans ce cas totalement inhibée. Envisagée à grande échelle, la synthèse serait la solution pour autant que les propriétés de gonflement des saponites de synthèse soient les mêmes que celles des saponites naturelles et qu'il soit possible de les produire à bas coûts en grande quantité.

Dans tous les cas, une préconisation simple semble être celle de l'utilisation parmi les smectites des saponites comme composant de la barrière ouvragée.

Bibliographie

Bibliographie :

- Aken, P.A.v., and Liebscher, B. (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals : new evaluation schemes of Fe $L_{2,3}$ electron energy-loss near-edge spectra. *Phys. Chem. Minerals*, 29, 188-200.
- Aken, P.A.v., Liebscher, B., and Styrsa, V.J. (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe $L_{2,3}$ -edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, 25, 323-327.
- Aken, P.A.v., Styrsa, V.J., Liebscher, B., Woodland, A.B., and Redhammer, G.J. (1999) Microanalysis of $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ in oxide and silicate minerals by investigation of electron energy-loss near-edge structures (ELNES) at the Fe $M_{2,3}$ edge. *Phys. Chem. Minerals*, 26, 584-590.
- Andrews, A.L., Dollase, W.A., and Fleet, F.E. (1983) A mössbauer study of saponite in layer 2 basalt. *Init. Rep. Deep Sea Drilling Project*, 69, p. 585-588. U.S. Gov. Print. Off.
- Aogaki, R. (1999) Non equilibrium fluctuations in the corrosion. *Modern aspects of electrochemistry*. 217-305 p. Kluwer Academic/Plenum Publishers, Conway.
- Badaut, D., Besson, G., Decarreau, A., and Rautureau, M. (1985) Occurrence of a ferrous trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantic II deep, Red Sea. *Clay Minerals*, 20, 389-404.
- Bailey, S.W. (1988a) Hydrous Phyllosilicates.
- (1988b) Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe^{3+} rich 1:1 clay mineral. *Clay Minerals*, 23, 237-247.
- Besson, G. (1980) Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse, Université d'Orléans.

- Besson, G., and Drits, V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I : identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals.*, 45(158-169).
- Bhattacharyya, D.P. (1983) Origin of berthierine in ironstones. *Clays and Clay Minerals*, 31, 173-182.
- Brearley, A.J., and Jones, R.H. (1998) Chondritic meteorites. In : *Planetary materials*. Mineralogical Society of America, London U.K.
- Brindley, G.W. (1951) Chlorite minerals : In "The X-ray identification and crystal structure of the clay minerals. p.242-296 p. G. Brown editor, London U.K.
- . (1982) Chemical composition of berthierines - a review. *Clays and Clay Minerals*, 30, 153-155.
- Browning, L.B., McSween, H.Y., and Zolensky, M.E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochemica & Cosmochemica Acta*, 60, 2621-2633.
- Burns, R.G., and Strens, R.G.J. (1966) Infrared study of the hydroxyl bands in clinoamphiboles. *Science*, 153, 890-892.
- Caillère, S., and Henin, H. (1982) *Minéralogie des argiles II. Classification et nomenclature*.
- Colliex, C., Manoubi, T., and Ortiz, C. (1991) Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system. *Physic Review B*, 44, 11402-11411.
- Cressey, G., Henderson, C.M.B., and Laam, G.v. (1993) Use of L-edge x-ray absorption spectroscopy to characterise multiple valence states of 3d transition metals : a new probe for mineralogical and geochemical research. *phys chem Minerals*, 20, 111-119.

- Dean, R.S. (1983) Authigenic trioctahedral clay minerals coating Clearwater Formation sand grains at cold Lake, Alberta, Canada. 20th Annual Meeting of the Clay Minerals Society, p. 79, Buffalo, New-york.
- Decarreau, A. (1983) Etude expérimentale de la cristallogénèse des smectites. *Sciences Géologiques*, 74, 1-183.
- Decarreau, A., Bonin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R., and Kaiser, P. (1987) Synthesis and crystallogeneses of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals*, 22, 861-877.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1963) Rock-forming minerals. sheet silicates, 3, 164-169.
- Drits, V.A., Besson, G., and Muller, F. (1996) X-ray diffraction study of structural transformation of aluminous 2:1 layer silicates during dehydroxylation. *Journal of physic*, 6, 91-102.
- Drits, V.A., and Manceau, A. (2000) A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 48, 185-195.
- Ehrenberg, S.N. (1993) Preservation of anomalously high porosity in deep buried sandstones by grain coating chlorite : Example from the Norwegian Continental Shelf. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 77, 1260-1286.
- Farmer, V.C., and Russell, J.D. (1971) Interlayer Complexes in Layer Silicates (The Structure of Water in Lamellar Ionic Solutions). *Trans Faraday Soc.*, 67, 2737-2749.
- Fialips, C.I., Huo, D., Yan, L., Wu, J., and Stucki, J.W. (2002(a)) Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite. *American Mineralogist*, 87, 630-641.
- . (2002(b)) Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals.*, 50, 455-469.

- Gaboriau, H. (1991) Interstratifiés Smectite-kaolinite de l'Eure. Thèse, UFR faculté des sciences. Université d'Orléans.
- Garvie, L.A.J., and Buseck, P.R. (1998) Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals. *Nature*, 396, 667-670.
- Garvie, L.A.J., Craven, A.J., and Brydson, R. (1994) Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals. *American Mineralogist*, 79, 411-425.
- Gates, W.P., Slades, P.G., Manceau, A., and Lanson, B. (2002) Site occupancies by iron in nontronites. *Clays and Clay Minerals*, 50, 223-239.
- Grandjean, J., and Robert, J.L. (1997) Multinuclear Magnetic Resonance Studies on aqueous Suspensions of Synthetic Saponites. *Journal of colloid and interface sciences*, 187, 267-273.
- Grauby, O. (1993) Nature et étendue des solutions solides octaédriques argileuses. Approche par synthèse minérale. Sciences fondamentales et appliquées. Thèse, Université de Poitiers, Poitiers.
- Grauby, O., S.Petit, Decarreau, A., and Baronnet, A. (1993) The beidellite-saponite series : an experimental approach. *Eur. J. Mineral*, 5, 623-635.
- . (1994) The nontronite-saponite series : an experimental approach. *Eur. J. Mineral.*, 6, 99-112.
- Guggenheim, S., and Bailey, S.W. (1989) An occurrence of a modulated serpentine related to the greenalite-caryopilite series. *American Mineralogist*, 74, 637-641.
- Guggenheim, S., Bailey, S.W., Eggleton, R.A., and Wilkes, P. (1982) Structural aspects of greenalite and related minerals. *Canadian Mineralogist*, 20, 1-18.
- Guillaume, D. (2002) Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I, Nancy.

- Habert, B. (2000) Réactivité du fer dans les gels et les smectites. Thèse, Sciences des matériaux. Université paris 6, Paris.
- Hamilton, D.L., and Henderson, C.M.B. (1968) The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogical Magazine*, 36, 832-838.
- Hillier, S. (1991) Interstratified serpentine/chlorite from a north sea reservoir sandstone. 7th euroclay conference, p. p. 497. reifward, Dresden.
- . (1994) Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones : Electron microscope, SEM and XRD data and applications for their origin. *Clay Minerals*, 29, 665-679.
- . (1999) Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction. *Clay Minerals*, 34, 127-135.
- . (2000) Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD : comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*, 35, 291-302.
- Hillier, S., and Velde, B. (1992) Chlorite interstratified with a 7Å mineral : An example from offshore Norway and possible implications for the interpretations of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Minerals*, 27, 475-486.
- Hornibrook, E.R.C., and Longstaffe, F.J. (1996) Berthierine from the lower Cretaceous Clearwater formation, Alberta, Canada. *Clays and Clay Minerals*, 44, 1-21.
- Hybler, J., Petricek, V., Durovic, S., and Smrcok, L. (2000) Refinement of the crystal structure of cronstedtite-1T. *Clays and Clay Minerals*, 48, 331-338.
- Kloprogge, J.T., Komarnene, S., and Amonette, J.E. (1999) Synthesis of smectite clay minerals : a critical review. *Clays and Clay Minerals*, 47, 529-554.

- Kohler, E. (2001) Réactivité des mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium gel en présence d'un excès de fer métal. DRRT génie des matériaux. Evry Val d'Essonne, Evry.
- Langenhorst, F., and Aken, P.A.v. (1999) La spectroscopie de perte d'énergie des électrons : principes, techniques et applications. Bulletin de liaison de la société française de minéralogie et de cristallographie, 11 n°4, 169-184.
- Lantenois, S. (2000) Caractérisation cristallochimique des matériaux utilisés comme barrière argileuses pour le stockage des déchets nucléaires. DEA structure et propriétés multiéchelles des matériaux, Orléans.
- Madejova, J., and Komadel, P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays : infrared methods. Clays and Clay Minerals., 49, 410-432.
- Madejova, J., Komadel, P., and Cicel, B. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. Clay Minerals., 29, 319-326.
- Mamy, J. (1968) recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse, Université de Paris.
- Manceau, A., Drits, V.A., Lanson, B., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W.P., and Stucki, J.W. (2000(b)) Oxidation-reduction mechanism of iron dioctahedral smectites : II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. American Mineralogist, 85, 153-172.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Gates, W.P., Wu, J., Huo, D., and Stucki, J.W. (2000(a)) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : I. Crystal chemistry of oxidised reference nontronites. American Mineralogist., 85, 133-152.
- Marel, H.W.v.d., and Beutelspacher, H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Amsterdam.

- Moore, D.M., and Hughes, R.E. (2000) Ordovician and Pennsylvanian berthierine-bearing flint clays. *Clays and Clay Minerals*, 48, 145-149.
- Moore, D.M., and Reynolds, R.C. (1989) Identification of mixed-layered clay minerals in : X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford.
- Muller, F., Besson, G., Manceau, A., and Drits, V. (1997) Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux. *Phys. Chem. Minerals.*, 24, 159-166.
- Muller, F., Drits, V.A., Plancon, A., and Besson, G. (2000(a)) Structural transformation of heat-treated Fe³⁺-rich dioctahedral micas. Part I : Structural transformation. *Clay Minerals*, 35, 491-504.
- Muller, F., Drits, V.A., Plancon, A., and Tsipursky, S.I. (2000(b)) Structural transformation of heat-treated Fe³⁺-rich dioctahedral micas. Part II : Cation migration. *Clay Minerals*, 35, 505-514.
- Murray, R.G., and Keith, A.J. (1987) A nontoxic substitute for hazardous heavy liquids - aqueous sodium polytungstate (3Na₂WO₄.9WO₃.H₂O) solution (note). *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 30, 317-320.
- Norrish, K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Disc. Farad. Soc.*, 18, 120-133.
- Odin, G.S. (1988) Green marine clays : Development in sedimentology. Elsevier, Amsterdam.
- . (1990) Clay mineral formation at the continent-ocean boundary : The verdine facies. *Clay Minerals*, 25, 477-483.
- Otten, M.T., Miner, B., Rask, J.H., and Buseck, P.R. (1985) The determination of Ti, Mn and Fe oxidation states in minerals by electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 18, 285-290.

- Papillon, F., Jullien, M., and Bataillon, C. (2001) Carbon steel behaviour in compacted clay : two long term tests for corrosion prediction. Internal Workshop on "long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, Cadarache, France.
- Pearson, D.H., Ahn, C.C., and Fultz, B. (1993) White lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals. *Physic Review B*, 47, 8471-8478.
- Pelletier, M., Michot, L.J., Barrès, O., Humbert, B., Petit, S., and Robert, J.L. (1999) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals.*, 34, 439-445.
- Petit, S. (1990) Etude cristallochimique de kaolinites ferrifères et cuprifères de synthèse (150-250°C). Thèse, Faculté des sciences fondamentales et appliquées, Université de Poitiers.
- Petit, S., Caillaud, J., Righi, D., Madejova, J., Elsass, F., and Köster, H.M. (2002) Characterisation and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals.*, 37, 283-297.
- Pons, C.H. (1980) Mise en évidence des relations entre le texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. Sciences fondamentales et appliquées. Thèse Université d'Orléans, Orléans.
- Post, J.L., Cupp, B.L., and Madsen, F.T. (1997) Beidellite and associated clays from the DeLamar mine and Florida mountain area, Idaho. *Clays and Clay Minerals*, 45, 240-250.
- Post, J.L., and Noble, P.N. (1993) The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas and illites. *Clays and Clay Minerals*, 41, 639-644.

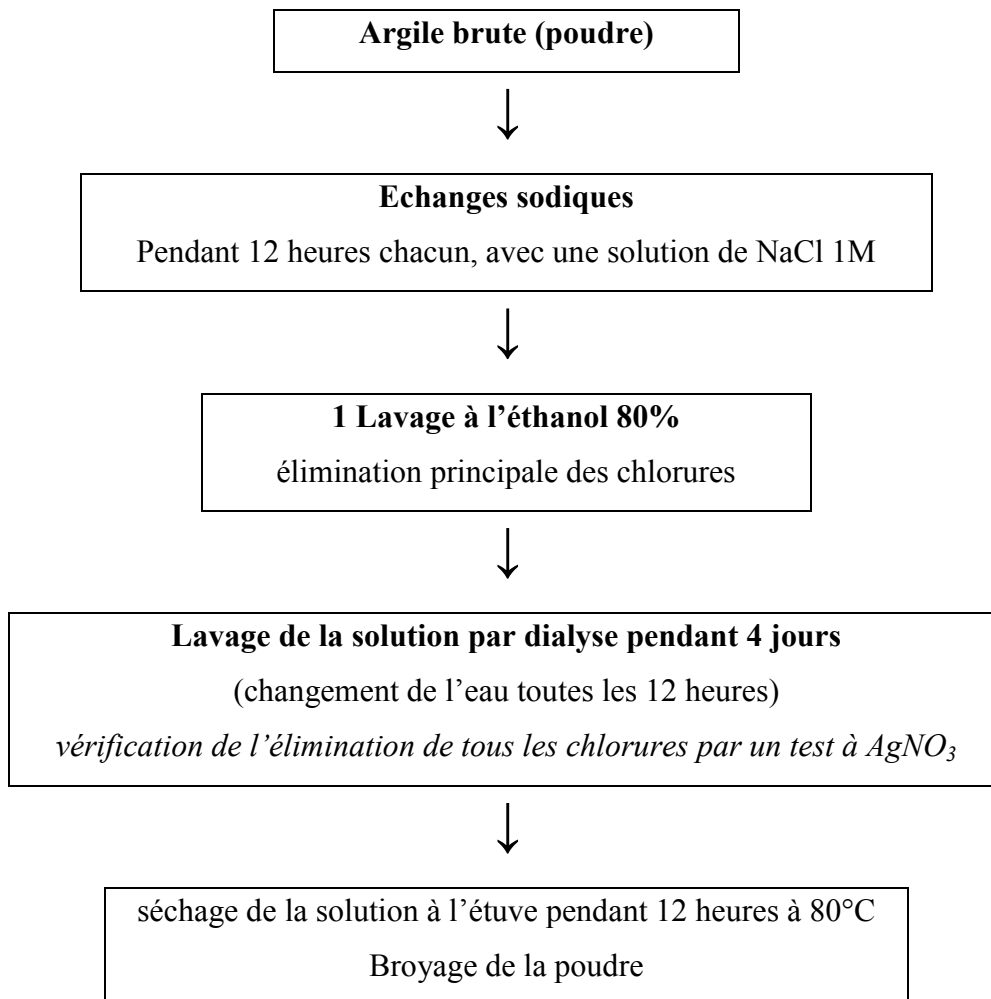
- Robert, J.L., and Kodama, H. (1988) Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : A single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *American Journal of Science*, 288A, 196-212.
- Roth, C.D., and Tullock, R.J. (1973) Deprotonation of nontronite resulting from chemical reduction of structural Fe^{3+} . *International clay conference*.
- Roux, J., and Volfinger, M. (1996) Mesures précises à l'aide d'un détecteur courbe. *Journal de physique*, C4, 127-134.
- Shinozu, and Bailey, S.W. (1965) Chlorite polytypism. III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. *American Mineralogist*, 50, 868-885.
- Shirozu, H. (1980) Cation distribution, sheet thickness, and O-OH space in trioctahedral chlorites - an X-ray and infrared study. *Mineralogical Journal*, 10, 14-34.
- Stucki, J.W., Golden, D.C., and Roth, C.B. (1984(a)) Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, 32, 191-197.
- . (1984(b)) Effects of reduction and reoxidation of structural Fe on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 32, 350-356.
- Suquet, H.B. (1978) propriétés de gonflement et structure de la saponite. comparaison avec la vermiculite. Thèse, institut Pierre et Marie Curie, Paris.
- Tomeoka, K., McSween, H.Y., and Buseck, P.R. (1989) Mineralogical alteration of CM carbonaceous chondrites : A review. *NIPR symposium on Antarctic meteorites*, 2, p. 221-234.
- Toth, T.A., and Fritz, S.J. (1997) An Fe-berthierine from a cretaceous laterite : Part II Estimation of Eh, pH and pCO_2 conditions of formation. *Clays and Clay Minerals*, 45, 580-586.

- Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, L.J., Barres, O., and Thomas, F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals.*, 36, 369-379.
- Velde, B. (1983) Infrared OH-stretch bands in potassic micas, talcs and saponites; influence of electronic configuration and site of charge compensation. *American Mineralogist.*, 68, 1169-1173.
- Walker, J.R., and Thompson, G.R. (1990) Structural variations in illite and chlorite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. *Clays and Clay Minerals*, 38, 315-321.
- Zarzycki, J. (1982) *Les verres et l'état vitreux.*
- Zolensky, M.E., and McSween, H.Y. (1988) Aqueous alteration. In : *Meteorites and the early solar system.* 1269p.

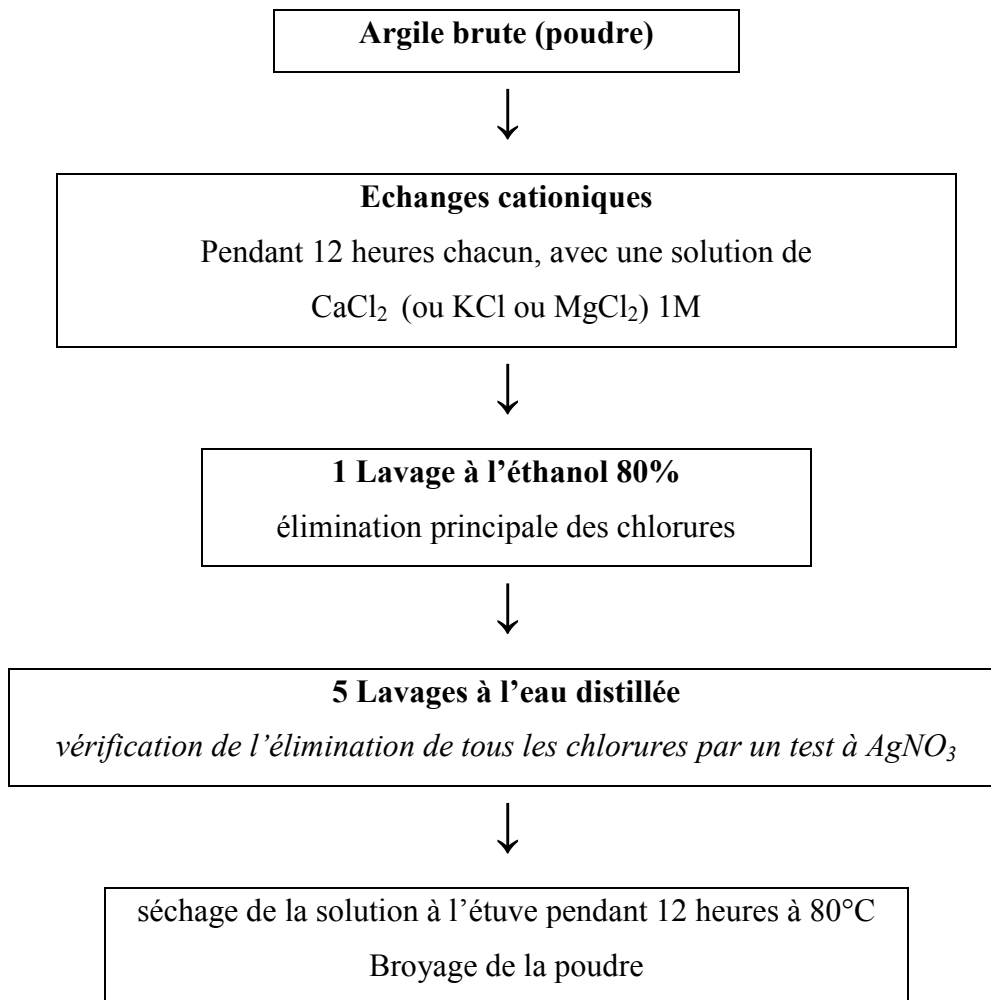
Annexes

Annexe 1 : Procédure d'échange du cation interfoliaire :

Préparation des échantillons échangés Na :



Préparation des échantillons échangés Ca, K et Mg :



Annexe 2 : coordonnées x,y (en fraction de maille) et cote en z' (Å) des atomes pour une demi-maille de phase 7Å.

atomes	x	y	z'
OH ₁	0.00	0.00	2.29
OH ₂	0.667	0.333	4.39
OH ₃	0.667	0.00	4.39
OH ₄	0.167	0.167	4.39
O ₁	0.240	0.290	0.00
O ₂	0.750	0.250	0.00
O ₃	0.440	0.000	0.00
O ₄	0.500	0.167	2.29
O ₅	0.000	0.333	2.29
T ₁	0.500	0.167	0.554
T ₂	0.000	0.333	0.554
Oc ₁	0.333	0.000	3.386
Oc ₂	0.333	0.333	3.386
Oc ₃	0.333	0.666	3.386

Infra-red spectra interpretation of dioctahedral smectites in the OH stretching frequencies range and comparison with dioctahedral micaceous minerals

S. LANTENOIS⁽¹⁾, J.M. BENY⁽¹⁾, A. PLANCON⁽¹⁾, B. LANSO⁽²⁾

(1) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113 CNRS-UO, 1A rue de le Férollerie, 45071 Orléans, France

(2) Environmental Geochemistry Group, LGIT-IRIGM, University Joseph Fourier and CNRS, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Keywords : Infra-red, dioctahedral smectites, OH stretching frequency, quantitative analysis, Ethylene Glycol.

E-mail : sebastien.lantenois@univ-orleans.fr

Introduction :

Dioctahedral smectites have a wide spectrum of chemical composition (Bailey, 1988) and their cations distribute with different degrees of order – disorder in the tetrahedral and octaetra of the sheet structure.

Infrared spectroscopy is an efficient tool for the determination of local cationic environments as well as fine structural fractures, because its use is possible for any chemical composition samples studies.

The main relationships between structure, composition and infrared spectra of various dioctahedral materials have now been established for celadonite and glauconites (Farmer, 1974 ; Velde, 1978 ; Slonimskaya *et al.*, 1986 ; Drits *et al.*, 1997), ferripyrophyllite (Choukhrov *et al.*, 1978) and micas (Besson *et al.*, 1997 ; Velde, 1983 and Robert *et al.*, 1988). All these works deal with hydrous phyllosilicates and a few smectites were studied by Russel *et al.* (1964), Farmer and Russel (1971), Chaussidon and Prost (1967), Viewiora *et al.* (2001), Grauby *et al.* (1993, 1994), Muller *et al.* (1997) and Frost *et al.* (2000). With the computer science development it is really possible to begin decomposition of the broad infrared band of O-H stretching vibrations of smectites. The first approach was carried out by Madejova *et al.* (1994) and more recently by Peht *et al.* (2002) and Fialips *et al.* (2002 ; a and b).

The aim of this study is to decompose smectites OH stretching bands(with different octahedral cations occupancy) to obtain a model of (cation-cation)-OH vibrations corresponding to different wavenumber bands. The model proposed with different smectites was tested with the Clay Minerals Society Standards and the chemical composition of octahedral sheet obtained by IR was compared to the well know chemical formulae of smectites. The parallel was done with the mica model proposed by Besson *et al.* (1997a and b).

Materials and methods

Clay samples :

Clay samples used in this study were a group of four smectites : Garfield nontronite, Drayton, CP4 (ferruginous smectite) and Orduartikli (Turkish montmorillonite). Moreover six clay references were studied : SWa-1, SWy-2, STx-1, SAz-1, SbId, and SbCa from the Clay Minerals repository and finally a beidellite from Unterrupsroth (Germany).

The chemical compositions of these clay smectites are given in Table1.

Sample preparation :

All the samples are raw, ground in a mortar and then heated at 120°C for twelve hours to remove most of the absorbed water. This sample preparation will be called “natural state” in this paper.

For the ethylene glycol (E.G.) preparation, all the samples are dried one night at 120°C then introduced during two days in a dessicator containing a saturated vapor pressure of ethylene glycol. This ethylene glycol preparation is used to remove most of the interlayer water and will be called “E.G. solvated” later.

Moreover the Garfield nontronite sample is studied as an additional preparation (K exchanged). The ground natural sample was immersed in a 1 M KCl aqueous solution at room temperature. Twelve hours later the solution is eliminated by centrifugation and the solid part of the sample is reintroduced in a new 1 M KCl aqueous solution. This operating method is three times again repeated. Chloride elimination is realised by five distilled water washings ; then the samples are dried one night at 120°C.

Infrared spectroscopy :

Infrared spectra were recorded using a Nicolet Magna-IR 760 Fourier transform spectrometer coupled with a Nicolet Nic-Plan microscope to avoid KBr pellets (Pelletier et al., 1999). The spectrometer and the microscope were purged with dry air to remove most of atmospheric CO₂ and H₂O.

The powder were spread over the NaCl window of the microscope stage. The analysed sample area was a 100 µm diameter circle chosen under the microscope 15X Cassegrainian objective. The operating conditions were 200 scans, 2 cm⁻¹ resolution with no ambient CO₂-H₂O corrections.

The studied wavenumber range was $650\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ according to the spectrometer beamsplitter and the microscope detector (Nicolet MCT-A).

Decomposition of the IR spectra :

Deconvolution of the IR spectra of samples in the OH stretching range ($3400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) was realised using the PeakFit computing software (v4.05). The IR spectra were fitted using gaussian bands and a linear baseline between 2000cm^{-1} and 3800cm^{-1} .

The position and width of each component were restrained within a specific range to obtain a satisfactory fitting result (r^2 function superior to 0.9998).

Results :

Choice of the sample state :

The Garfield nontronite was tested in different states in order to identify the best conditions for fitting the IR spectra. The presence of water bands perturbs the OH decomposition.

In the natural state, water bands can be detected at $3465, 3536, \text{cm}^{-1}$ and possibly $3648, 3491$ and 3522 cm^{-1} . (figure 1 (a)). The OH clay contribution are represented by five gaussian bands (Table 2). The presence of water is a big problem to obtain a profile of OH stretching bands.

Two possibilities were tested to eliminate the interlayer water :

- The Garfield K exchanged: after K exchange, the drying sample was still partially hydrated (figure 1 (b)). Water is detected by bands at $3479, 3529$ and 3596 cm^{-1} . The OH contribution are represented by five bands (table 2).
- The Garfield EG saturated : In the first step, the liquid EG IR spectra was fitted to fixe EG bands to approximately $3211, 3390, 3480, 3569\text{ cm}^{-1}$ (figure 1 (c)) and in the fitted EG Garfield nontronite IR spectrum, we observed that the interlayer EG modelling is close to the pure EG modelling (figure 1(d), table 2).

In the dehydrated K sample, the OH bands move as compared to the natural sample. The wavenumber shifts are different between the K saturated samples and the natural sample (figure 1(a) et 1 (b)). The interlayer cation position influence the OH stretching frequency. The interlayer cation are probably far away from the OH group, and hence the OH interaction are limited.

The position and the full width at mid height of the OH stretching are approximately the same between the two other samples : natural and EG saturated (figure 1(a) et 1 (d)).

By comparison between the natural sample and the EG saturated Garfield nontronite, the water bands positions can be determined. The bands with wavenumber value 3492, 3522 and 3643 cm^{-1} disappeared in the EG preparation; so they can be unambiguously assigned to water. This band was mentioned by Prost (1975) at 3630 cm^{-1} and identified at 3650 cm^{-1} by Madejova et al (1994) in smectites interlayer water study. Depending on the hydration state, this band move between 3630 and 3645 cm^{-1} . It can be of notice intensity and then modify the other stretching OH bands positions.

In order to fit the IR spectra and to assign the different components, all samples were saturated with ethylene glycol and the IR OH stretching range was decomposed for the two states : natural state and ethylene glycol saturated state. Under these conditions, the two different IR spectra show the same bands (wavenumber and FWHM) assigned to the OH structural clay bands stretching.

Determination of OH bands position in the infrared spectra :

The object of this part is to build up a model of wavenumber band position for the different possible cationic environments around the O-H bonds.

A method previously used for infrared analysis of dioctahedral fine-grained micaceous minerals (Besson et al 1997) was applied to smectites. The first step of this method involves the assignment of the positions of individual bands to a certain pair of octahedral cations. With three cations (Fe^{3+} , Al^{3+} and Mg^{2+}) in the smectite octahedral sheet, it's possible to find six cationic pairs around the OH bond namely (Fe, Fe), (Fe, Al), (Fe, Mg), (Al, Al), (Al, Mg) and (Mg, Mg). These cations correspond to the M2 and M'2 cations of the figure 2 (a) in the case of a M1 trans-vacant site for micaceous materials and Fe rich smectites (Manceau et al., 2000). These cations correspond to the M1 and M2 cations of the figure 2(b) for Al-Mg rich smectites (predominantly cis-vacant) (Drits *et al.*, 1997)

Four samples were chosen for the model determination; a nontronite from Garfield with a high content of Fe and a little amount of Al in the octahedral layer, a Fe-rich beidellite from Drayton containing Al, Fe and Mg in a ratio close to 2:1:1, a Fe-rich beidellite CP4 with no Mg and a montmorillonite from Orduartikli with a low content of Fe and a high amount of Mg (Table 1).

The infrared spectrum of the Garfield nontronite was decomposed first; the Garfield octahedral layer contains essentially Fe and a small amount of Al. The deconvolutions in the two states, natural and ethylene glycol saturated are shown in figure 1(a) and (d); the three main common bands with respectively wavenumbers values of 3560, 3575 and 3590 cm^{-1} are necessary assigned to $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$ cationic pairs around the hydroxyl group in accordance with the octahedral sheet chemical composition. No satisfactory fit was possible without a small component band at 3611 cm^{-1} , which is attributed to an Al-Fe-OH band.

The Drayton sample is an Al and Mg more rich smectite. In the infrared absorption spectrum deconvolution (Fe, Fe)-O-H bands are identified as in the nontronite spectrum; a 3610 cm^{-1} is also detected as in nontronite. Moreover, six other high frequency bands are necessary to correctly fit the experimental and calculated spectra (fig 3a and 3b); these six bands have respectively wavenumber values of 3598, 3624, 3640, 3658, 3677 and 3700 cm^{-1} and can be attributed to the presence of Al and Mg in the octahedral sheet of this smectite. An other band at 3580 cm^{-1} between the Fe-Fe bands is not attributed. In the series muscovite- Mg Al celadonite, the O-H stretching vibrations are found at wavenumbers between 3580 and 3630 cm^{-1} (Velde, 1978); later, these vibrations were defined at 3583 cm^{-1} for the (Mg, Mg) pair, 3606 cm^{-1} for the (Al, Mg) pair and 3621, 3641, 3658 and 3675 cm^{-1} for the (Al, Al) pair (Besson et al, 1997). The stretching vibration for an hydroxyl linked to the (Fe, Fe) pair is found in the range 3500-3535 cm^{-1} (Besson et al, 1997) so it is normal to find bands at higher wavenumbers to explain the Mg and Al presence in the octahedral layer of the Drayton smectite. Moreover, the presence of trioctahedral (Mg-Mg-Mg)OH band is possible in this frequency range (3600-3700 cm^{-1}). They are identified at 3675 cm^{-1} in saponites (Pelletier et al., 1999).

In the CP4 sample, it will be impossible to have (Al, Mg) pair around the hydroxyl group because this smectite has no Mg atom in its octahedral sheet. The presence of kaolinite is clearly visible on the infrared spectrum (fig 3c and 3d) and its contribution needs four peaks, two sharp peaks with 3620 and 3695 cm^{-1} wavenumbers and two other broad bands at 3655 and 3665 cm^{-1} . In this sample, (Fe, Fe)-O-H bands are visible at 3561, 3575, 3591 cm^{-1} as well as the (Fe, Al)-O-H band at 3610 cm^{-1} . A 3624 cm^{-1} band is seen and the main adsorptions occur at 3640, 3662, 3674 and 3700 cm^{-1} ; the weak band at 3624 cm^{-1} may be assigned to (Al, Mg)-O-H group in spite of no magnesium in

the chemical formula and the four other bands are identified as vibrations of hydroxyl bound to (Al, Al) pairs.

The band at 3674 cm^{-1} can not be identified to (Mg-Mg-Mg)OH trioctahedral band because of the lack of Mg in the CP4 sample.

The fourth sample is a Mg-rich montmorillonite from Orduartikli; apart from hydroxyl vibrations bound to (Fe, Fe), (Fe, Al) and (Al, Al) pairs, the infrared spectrum is fitted with three other bands with wavenumbers values of respectively 3581, 3600 and 3624 cm^{-1} . The band at 3581 cm^{-1} , also detected for Drayton may be assigned to vibrations of (Fe, Mg) paired hydroxyl; the band with 3600 cm^{-1} wavenumbers, also visible in the Drayton infrared spectrum is attributed to (Mg, Mg) paired hydroxyl and the last one (with a wavenumber value of 3624 cm^{-1}), visible in the spectra of Drayton and CP4 too, is assigned to hydroxyls linked to (Al, Mg) pairs.

The vibrations of the six cationic pairs are identified. The here built model is composed of eleven bands correlated to the six cationic pairs vibrations. To summarise, the O-H stretching band position and their assignment are given in table 3; three bands are necessary to modelize the vibration of an hydroxyl bound to a (Fe, Fe) pair and four in the case of a (Al, Al) pair.

Model validation :

The model developed here is an interpretation of the OH stretching fitting for the 4 samples selected. In the purpose to confirm this model, each American mineralogical society standard was tested with this model. Seven samples commonly used in clay science were tested : SWa, SbId, SbCa, SWy2, SAz, STx and Unter.

The results are presented in figure 4 ((a) to (g)). The wavenumber band position was centralised in table 4. It is really possible to obtain a good agreement with the model to fit this samples.

The dubiousness observed experimentally are variable between ± 1 and $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

With the big amount of bands in this range, the dubiousness are acceptable.

The second confirmation can be obtained with the band area. It's possible to find again the octahedral compositions and to compare them with the composition (...) for these samples (Slonimskaya et al., 1986) by assuming the same value of the absorption coefficient for all individual bands.

The OH group is coordinated by two cations. 100 % of the integrated optical densities corresponding to 200 % of the octahedral cations concentration.

If C_{Al} , C_{Fe} and C_{Mg} are respectively the concentration of Al, Fe and Mg in the octahedral sheet. $C_{Al} + C_{Fe} + C_{Mg} = 2$.

For Slonimskaya *et al.* (1986) the content of each octahedral cation (C_i) should be equal to the sum of the contribution of this cation to the integrated optical densities of the bands determined by those OH groups that contain the given cation in their coordination sphere. Eg : $C_{Al} = (2 W_{AlAl}) + (W_{AlFe}) + (W_{AlMg})$

It's possible to obtain the Al, Mg and Fe contents.

In the table 5. There are the different integrated optical densities, and the comparison with the chemical formulae is visible in (Table 6).

The result proposed in table 6, show a good agreement between the obtain in IR and the chemical composition. The dubiousness evaluated in IR deconvolution are approximately 10 %. It's approximately the same for the chemical formulae.

Discussion :

The main model existing today is that defined by Besson *et al.* (1997) on micaceous material. In this model a distinction is made between identified bands of mica type (M, M)-O-H cation and the pyrophyllite type ones (M,M)-O-H without cation.

The smectites structurally greatly look like micas but with differences in the interlayer space,

the cation position and the layers stacking.

The octahedral sheet chemical composition and its structure are the same with two exceptions: very often there is no Fe^{2+} in smectites and they have a very variable character between cis- vacant and trans- vacant though micas are trans- vacant (Besson *et al.*, 1997).

Is it possible to compare the two models and to observe a similarity?

a) For the (Al, Al)-O-H groups, the O-H bonds stretching frequencies are given in Besson *et al.* (1997) and are respectively at 3620 cm^{-1} and 3675 cm^{-1} for micas and pyrophyllite. The obtained values for smectites cover the range 3640-3700 cm^{-1} ; the vibration bands have higher wavenumber in smectites. But in some micas, it's impossible to do not take in account the existence of two other bands at 3641 and 3658 cm^{-1} (Besson *et al.*, 1997) and the 3675 cm^{-1} band also found in micas with a cation deficiency is identified as a pyrophyllite type one.

In the Besson's model, the O-H bonds stretching frequencies are identified by four bands and it's the same for smectites :

Infrared bands are found at 3621, 3641, 3658 and 3675 cm⁻¹ for micaceous material and at 3640, 3658, 3677 and 3700 cm⁻¹ for smectites. Is a 20 ± 5 cm⁻¹ shift perhaps observed between micas and smectites?

b) The (Al, Fe)-O-H group infrared band has a 3610 cm⁻¹ frequency value and a 37 cm⁻¹ shift compared to micas (3573 cm⁻¹).

c) For the (Fe, Fe)-O-H bonds, infrared bands are found at 3535 cm⁻¹ for the mica type and at 3631 cm⁻¹ for the pyrophyllite type (Besson *et al.*, 1997). In smectites, three bands are found at 3560, 3574 and 3590 cm⁻¹. No pyrophyllite type band is seen at about 3630 cm⁻¹ or higher for nontronites.

d) About the (Mg, Al)-O-H and the (Mg, Fe)-O-H groups, shifts of respectively 20 and 22 cm⁻¹ are observed compared to micas. Bands are found at 3624 cm⁻¹ for the (Mg, Al) group and at 3581 cm⁻¹ for the (Mg, Fe) group.

e) At last, for (Mg, Mg)-O-H groups the shift between mica and smectite is of 14 cm⁻¹ (3583 cm⁻¹ for micas and 3597 cm⁻¹ for smectites).

f) If we take in account the shift values between micas bands and smectites ones for all the combination of listed by total charge cationic pairs we observe

a shift of +14 cm⁻¹ for the four charges pair (Mg, Mg)

a shift of $+21 \pm 2$ cm⁻¹ for the five charges pairs (Al, Mg) and (Fe, Mg)

a shift of $+38 \pm 2$ cm⁻¹ for the six charges pairs (Al, Al), (Al, Fe) and (Fe, Fe) with a reference peak position at 3621 cm⁻¹ for the (Al, Al) pair.

Moreover, for (Fe, Fe) and (Al, Al) groups, a shift value of 22 ± 3 cm⁻¹ is observed as well as a 55 ± 1 cm⁻¹ shift which may be considered for the (Al, Al) groups as a pyrophyllite type one.

If the 3677 cm⁻¹ peak may be considered as a pyrophyllite type one, the band at 3590 cm⁻¹ is far from the the reference value (3631 cm⁻¹ in Besson *et al.*, 1997) for (Fe, Fe) groups of the pyrophyllite type. This reference (Besson *et al.*, 1997) is from Chukhrov et al. (1978) for a natural sample of ferripyrophyllite. In the infrared spectrum of this sample, the O-H stretching band at 3630 cm⁻¹ is not the main band ; the most intense band of the spectrum is located at 3590 cm⁻¹ (Chukhrov *et al.*, 1978). The two bands are assigned as pyrophyllite ones because of a chemical formula containing 2 Fe³⁺ per unit cell for ferripyrophyllite. This chemical formula was later revised by introducing some Al³⁺ in the octahedra (Coey *et al.*, 1984). In these conditions, it might

be possible that the 3630 cm⁻¹ band identified by Besson in micaceous material and by Chukhrov in ferripyrophyllite is in fact an O-H stretching band of (Al, Fe)-O-H group of the pyrophyllite type.

If we go over again the scheme of Besson et al. (1997), the four charges point could be shifted by 14 cm⁻¹, the five charges line by 21 cm⁻¹, the six charges line by 38 cm⁻¹ with two additional points for (Al, Al) and (Fe, Fe) with a shift of 22 cm⁻¹ (Figure 4). The bands identified as pyrophyllite type ones remain unchanged by considering a band at 3590 cm⁻¹ for the (Fe, Fe) pair and at 3675 cm⁻¹ for the (Al, Al) pair ; the assigned by Besson et al.(1997) as pyrophyllite type (Fe, Fe) band at 3630 cm⁻¹ is attributed to (Al, Fe)-O-H groups of pyrophyllite type.

The last band at 3700 cm⁻¹ is assigned, in the here proposed model, as a band of the (Al, Al)-O-H cationic pair though its frequency is quite high. It is perhaps linked to the cis vacant structural character of aluminous smectites.

Conclusion :

The Besson *et al.* (1997) proposed model for micaceous minerals seems to apply for smectites.

Be careful at the beginning to the natural clay state because a dehydration play a role in the infrared bands wavenumbers.

In the hydrated state, the greatest uncertainty concerns water bands positions between 3630 cm⁻¹ and 3640 cm⁻¹ which make deconvolutions more hazardous.

The problem is partially resolved with ethylen-glycol saturated samples which allow to keep the same infrared bands positions and to remove the 3630- 3640 cm⁻¹ water band.

It would be perhaps interesting to test other organic molecules (without O-H bonds) to make the O-H bonds vibrations free.

The proposed bands assignment model for the smectites in the studied state seems to be coherent with the Besson et al. (1997) proposed model provided, 14 cm⁻¹ for the four charges groups, 21 cm⁻¹ for the five charges groups and 38 cm⁻¹ for the six charges groups shifts are made. For the pyrophyllite type bands the value remains the same for the (Al, Al) pair at 3675 cm⁻¹ and a band was found at 3590 cm⁻¹ for the (Fe, Fe) pair.

With this model, the comparison between chemical analysis and quantitative analysis of the infrared O-H stretching spectra gives very coherent results. The use of smectites infrared O-H bands deconvolution gives information on the cationic distribution in the octahedral sheet, the first approaches being made by Fialips et al. (2002) on nontronites.

Acknowledgements :

We are grateful to W. Gates who supplied us with the Drayton and CP4 samples and to M. Jullien for Electron Scattering Diffusion analysis in Transmission Electron Microscopy of this samples. We thank A.S. Jaïs for her participation to translate the manuscript.

Table caption

Table 1 : Cation composition of the study samples calculated for $\text{O}10(\text{OH})_2$

Table 2 : Identification of Garfield bands in different states (3400-3800 cm^{-1} domain)

Table 3 : Identification of the different bands necessary to fit Garfield, Drayton, CP4 and Ordu samples in EG saturated and in natural state.

Table 4 : Decomposition of the IR spectra of the studied samples in individual OH bands corresponding to different pairs of cations bonded to OH groups. All samples are in Ethylene glycol saturated state.

Table 5 : Integrated optical densities of the OH bands corresponding to the specific cation pairs bonded to the OH groups determined by the decomposition of the IR spectra of the samples under study.

Table 6 : Composition of the octahedral cation contents for the samples under study determined by the IR quantitative analysis (I) and from the conventional chemical formulae (II).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sample	Garfiled	Drayton	CP4	Ordu	Sw-a-1	Swy-2	STx-1	SAz-1	Sbld	SbCa	Unter
cation											
Si	3.61	3.69	3.58	3.95	3.69	3.87	3.95	3.97	3.77	3.4	3.84
Al	0.39	0.31	0.42	0.05	0.31	0.13	0.05	0.03	0.23	0.6	0.16
Tet Charge	0.39	0.31	0.42	0.05	0.31	0.13	0.05	0.03	0.23	0.6	0.16
Al	0.16	1.11	1.72	1.32	0.54	1.53	1.56	1.37	1.78	1.91	1.76
Fe ³⁺	1.82	0.47	0.27	0.18	1.33	0.21	0.07	0.08	0.1	0.09	0.01
Mg	0.02	0.44	0	0.52	0.11	0.24	0.38	0.54	0.05	0	0.27
Oct Cat	2	2.02	1.99	2.02	1.98	1.98	2.01	1.99	1.93	2	2.04
Oct Ch	0.02	0.38	0.03	0.46	0.17	0.3	0.35	0.57	0.26	0	0.15
Total Charge	0.41	0.69	0.45	0.51	0.48	0.43	0.4	0.6	0.49	0.6	0.31
Int Charge	0.4	0.62	0.38	0.58	0.45	0.4	0.42	0.55	0.51	0.58	0.43

Key : 1, 5 (Manceau et al. 2000); 2, 3 analysis by electron diffusion scattering in transmission electron microscopy;
4 (Kohler 2001); 6,7,8 (Vantelon et al. 2001); 9, 10 CMS sources; 11 (Muller et al 1997)

	natural state	saturated K ⁺	EG	saturated EG
bands assigned to H ₂ O	3462, 3536, (3643, 3492, 3522)	3479, 3529, 3596		
bands assigned to clay OH bonds	3562, 3576, 3589, 3586, 3611	3544, 3569, 3585, 3592, 3603		3560, 3575, 3590, 3586, 3610
bands assigned to EG			3481, 3570	3485, 3565

bands position	identification
3560	Fe ³⁺ Fe ³⁺ OH
3575	Fe ³⁺ Fe ³⁺ OH
3583	Fe ³⁺ Mg ²⁺ OH
3590	Fe ³⁺ Fe ³⁺ OH
3600	Mg ²⁺ Mg ²⁺ OH
3610	Al ³⁺ Fe ³⁺ OH
3623	Al ³⁺ Mg ²⁺ OH
3640	Al ³⁺ Al ³⁺ OH
3660	Al ³⁺ Al ³⁺ OH
3677	Al ³⁺ Al ³⁺ OH
3700	Al ³⁺ Al ³⁺ OH

sample pair	Garfield	Drayton	CP4	Ordu	Swa-1	Swy-2	STx-1	SAz-1	Sbld	SbCa	Unter
	3560	3560	3561	3550	3560	3560					
Fe ³⁺ Fe ³⁺	3575	3574	3575	3574	3575	3574		3575	3575	3574	
	3590	3590	3591	3590	3589	3591		3590	3589	3590	
Fe ³⁺ Mg ²⁺		3583		3581	3581	3581		3581	3580		
Mg ²⁺ Mg ²⁺		3598		3600	3600	3597		3598	3595	3594	3595
Fe ³⁺ Al ³⁺	3610	3610	3610	3611	3609	3610	3610	3611	3609	3610	3611
Al ³⁺ Mg ²⁺		3624	3622	3624	3622	3622	3620	3621	3623	3625	3620
		3640	3640	3640	3641	3638	3640	3640	3640	3639	3638
Al ³⁺ Al ³⁺		3658	3662	3660	3660	3657	3661	3660	3659	3660	3661
		3678	3674	3678	3678	3677	3678	3679	3676	3678	3675
		3700	3697		3702	3698	3696		3701	3703	3695

sample	Garfield	Drayton	CP4	Ordu	Swa-1	Swy-2	STx-1	SAz-1	Sbld	SbCa	Unter
	27.1	2.4	4.2	4.3	10.4	0.5					
Fe3+ Fe3+	32.3	6.6	3.3	1.7	31.3	0.9		0.1	1.6	2.7	
	34.6	6.7	0.4	0.9	28.3	3.4		0.1	1.3	1.3	
Fe3+ Mg2+		7.3		3.9	8.6	2.3		0.6	1.7		
Mg2+ Mg2+		3.5		12.8	1.1	3.5		16.0	3.2	3.1	4.9
Fe3+ Al3+	5.9	4.3	18.5	5.2	4.1	17.9	6.3	7.3	7.8	6.3	6.7
Al3+ Mg2+		15.0	3.0	19.0	2.3	14.1	38.1	27.4	9.5	7.7	25.9
		13.9	41.7	14.2	0.5	28.3	12.7	17.3	24.3	30.9	27.7
Al3+ Al3+		14.3	10.9	22.2	3.7	12.2	25.7	20.6	16.1	14.4	18.9
		11.8	12.6	15.8	2.8	11.3	13.3	7.7	23.8	23.6	14.6
		14.2	5.4		6.9	5.2	3.9		10.8	10.0	1.3

	Garfield		Drayton		CP4		Ordu		Swa-1		Swy-2	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Al ³⁺	0.08	0.16	1.31	1.10	1.71	1.73	1.29	1.31	0.38	0.54	1.46	1.55
Fe ³⁺	1.92	1.82	0.39	0.46	0.27	0.27	0.24	0.18	1.47	1.34	0.31	0.21
Mg ²⁺	0.00	0.02	0.30	0.43	0.00	0.00	0.49	0.51	0.15	0.12	0.23	0.24
	STx-1		SAz-1		Sbld		SbCa		Unter			
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II		
Al ³⁺	1.53	1.55	1.29	1.38	1.67	1.84	1.74	1.77	1.58	1.73		
Fe ³⁺	0.07	0.07	0.06	0.1	0.15	0.11	0.12	0.16	0.07	0.01		
Mg ²⁺	0.4	0.38	0.6	0.52	0.18	0.05	0.14	0.07	0.36	0.26		

Figure caption

Figure 1 : decomposition of IR spectrum of Garfield sample ((a) natural state, (b) k saturated, (c) ethylene glycol saturated and (e) ethylene glycol.

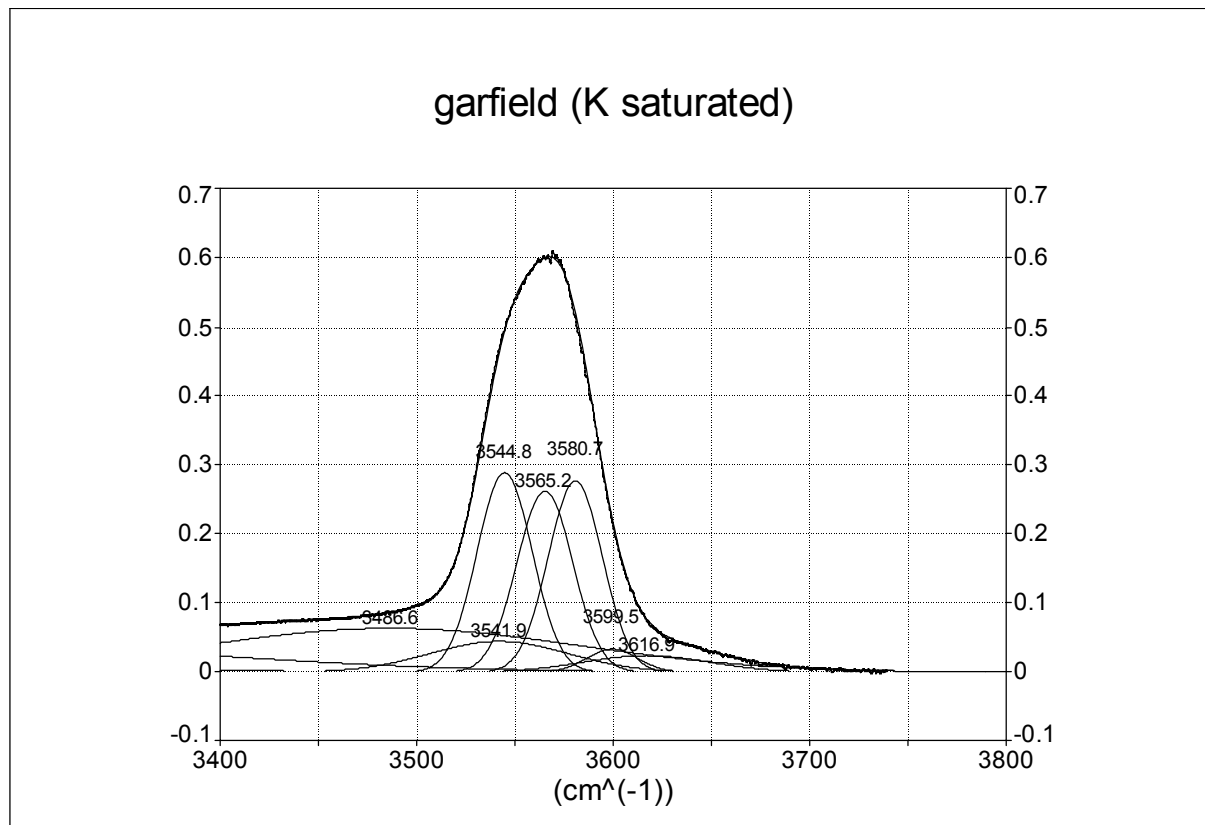
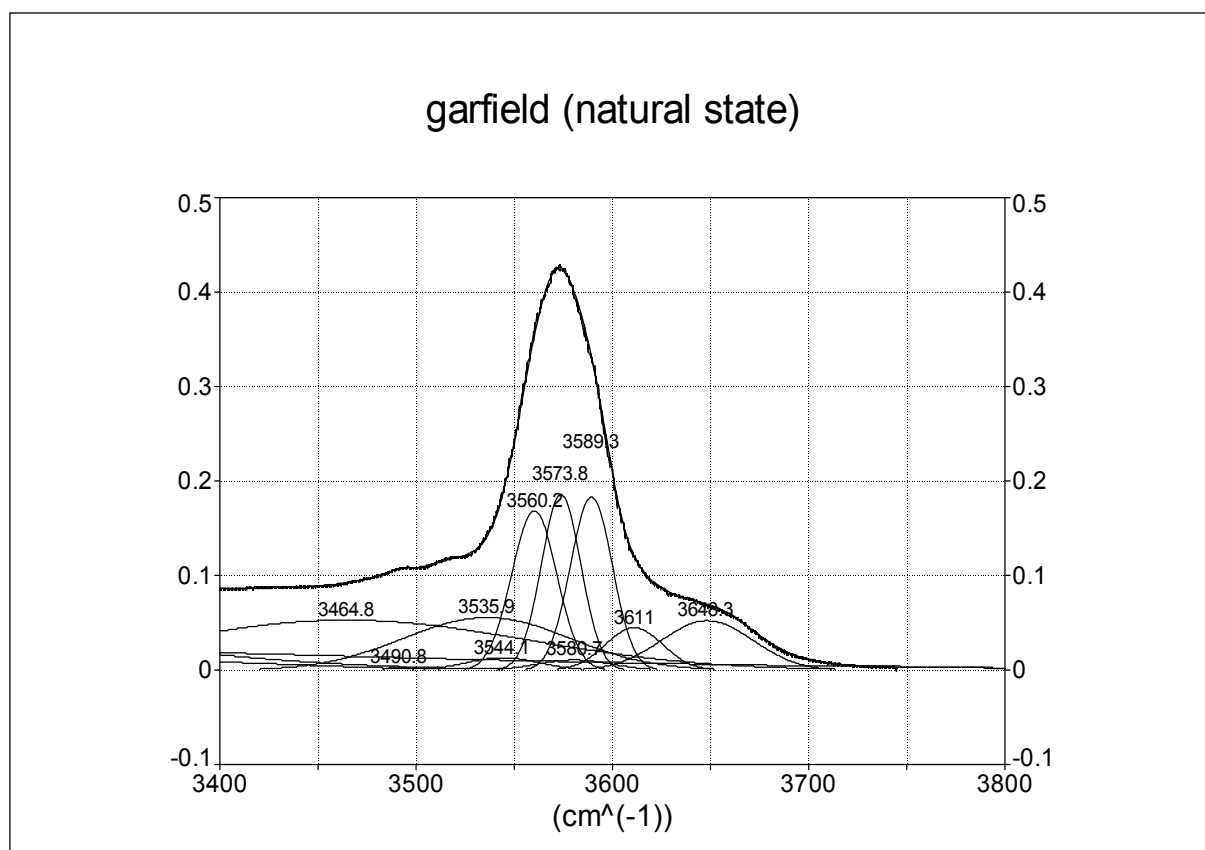
Figure 2 : IR spectrum decomposition of Drayton, CP4 and Ordu samples in ethylene glycol saturated and natural state.

Figure 3 : a fragment of the octahedral sheet of a 2:1 layer showing a local disposition of M_1 , M_2 and M_2' sites in relation with de hydroxyl group. M_2 and M_2' cation occupancy represent a trans vacant configuration (a), M_1 and M_1 cation occupancy represente a cis-vacant configuration (b). The OH stretching depend of the M_1 M_2 and M_2' occupancy.

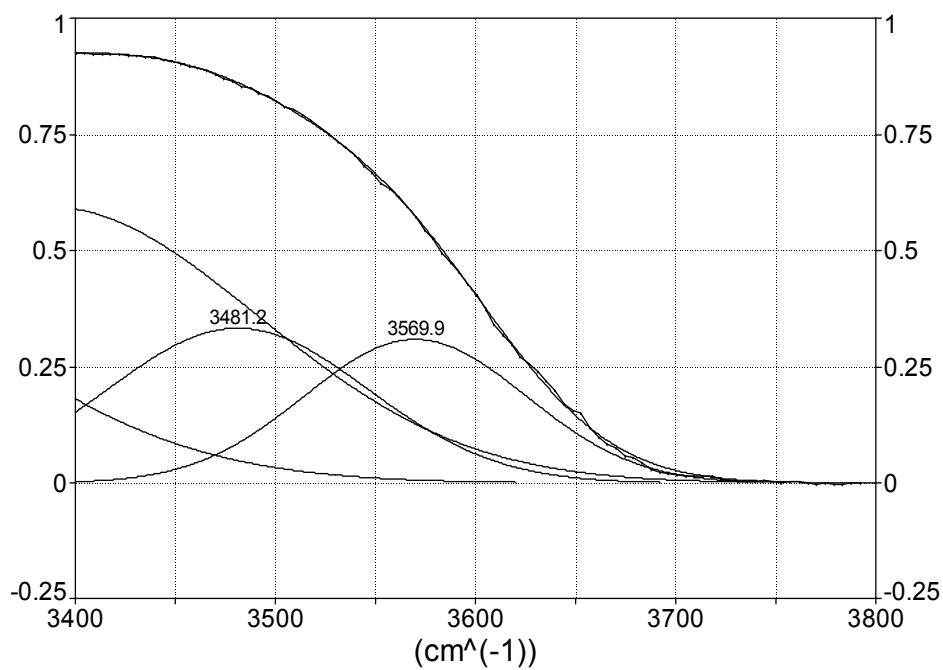
Figure 4 : IR spectrum decomposition of SWa-1 (a), SWy-2 (b), Saz-1 (c), STx-1 (d), SbId (e), SbCa (f), Unter (g).

Figure 5 : The relation ships between the OH stretching frequencies and the mass and valency of octahedral cations bonded to OH groups. A comparison between the Mica model (Besson et al 1997) and the smectite model.

Figure 1 :



ethylene glycol (liquid state)



Garfield (EG saturated)

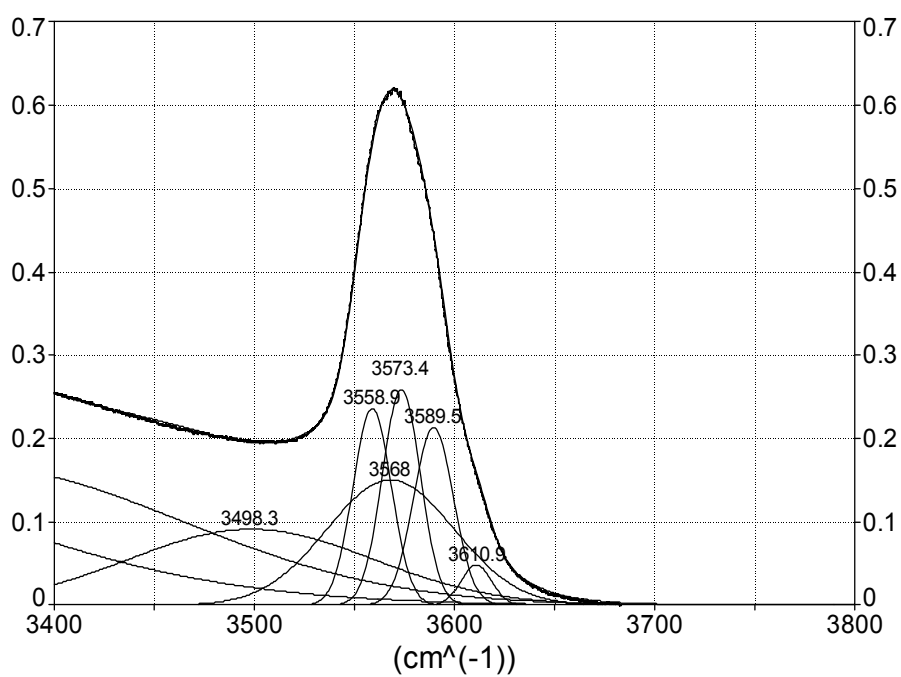
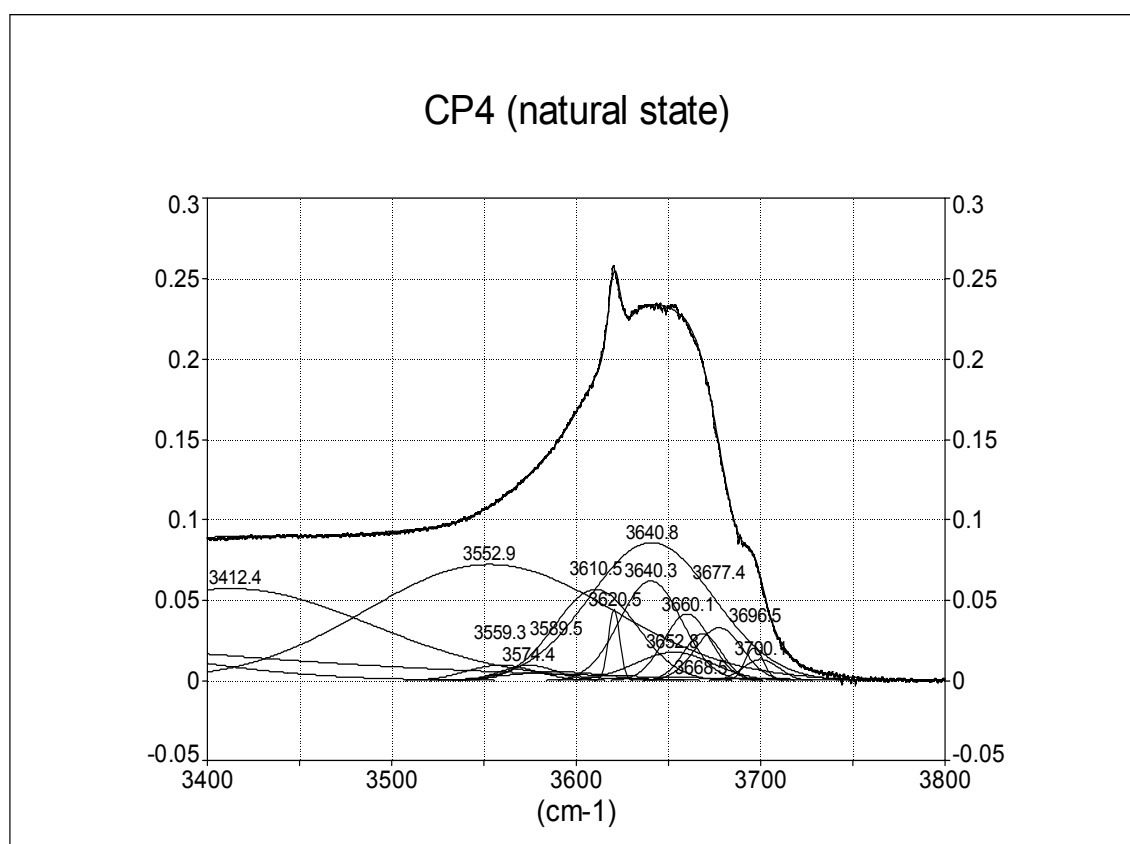
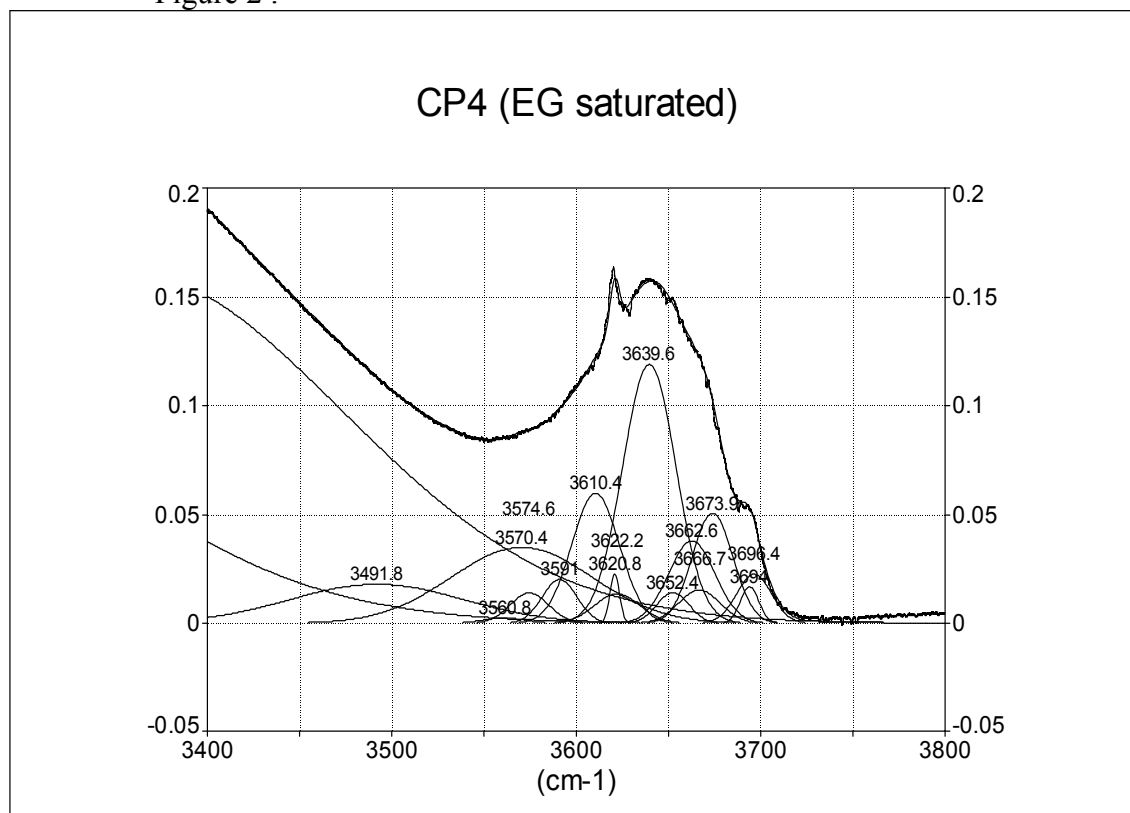
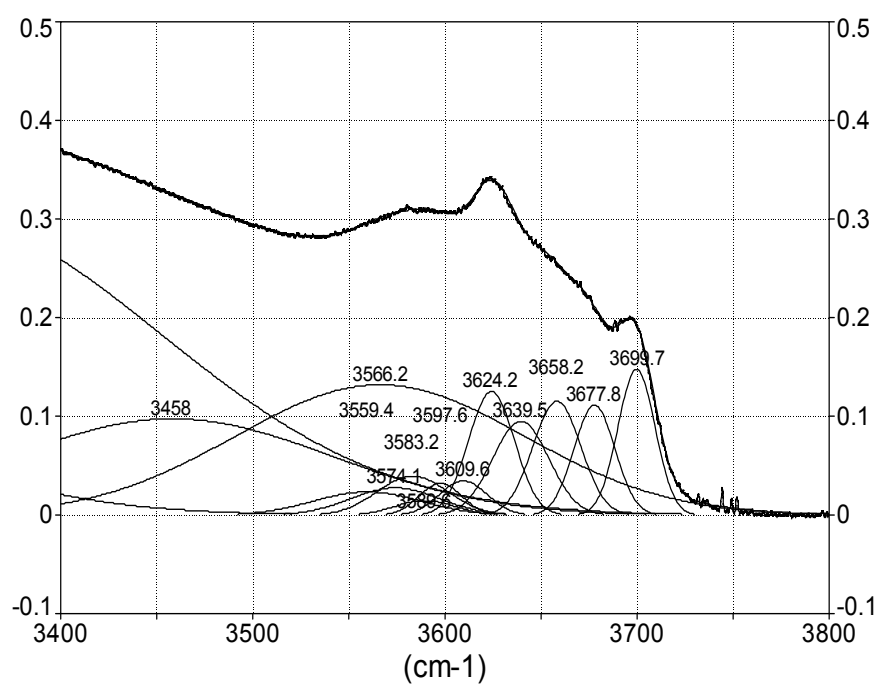


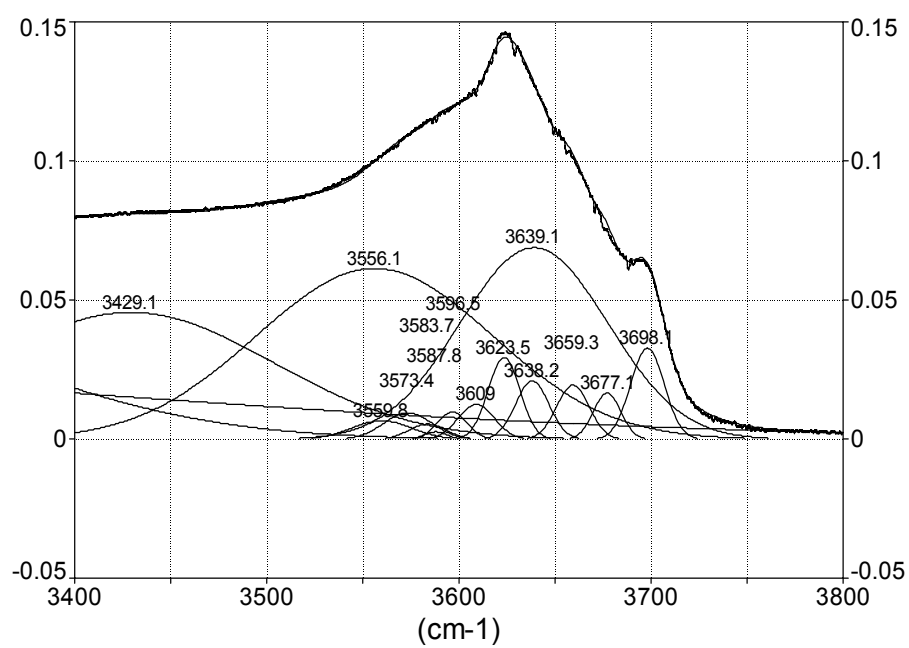
Figure 2 :



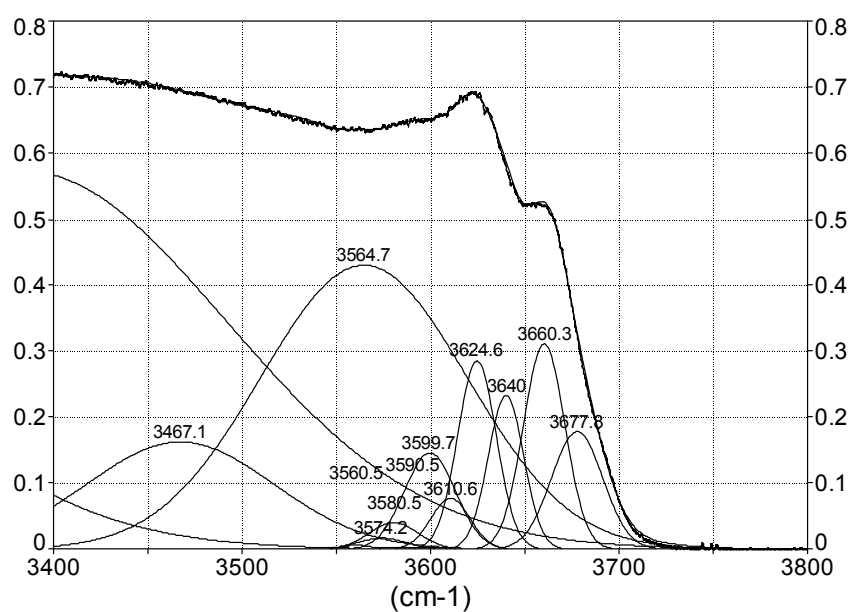
drayton (EG saturated)



drayton (natural state)



ordu (EG saturated)



ordu (natural state)

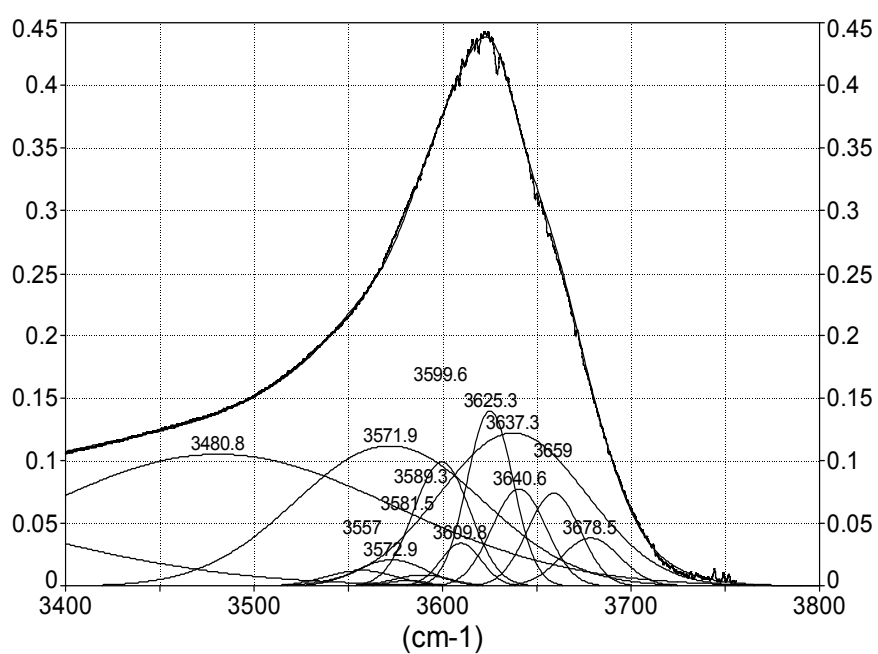


Figure 3 :

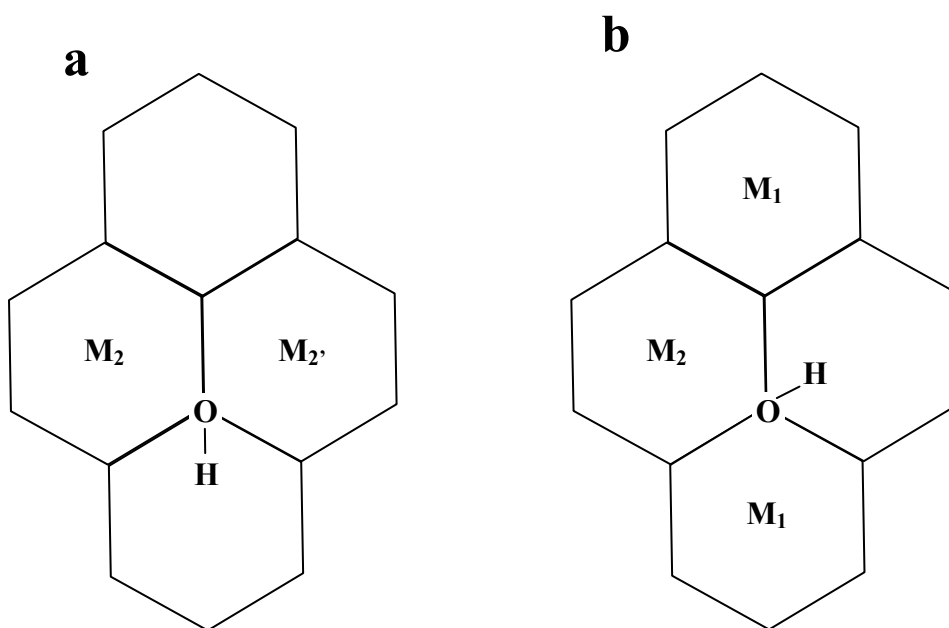
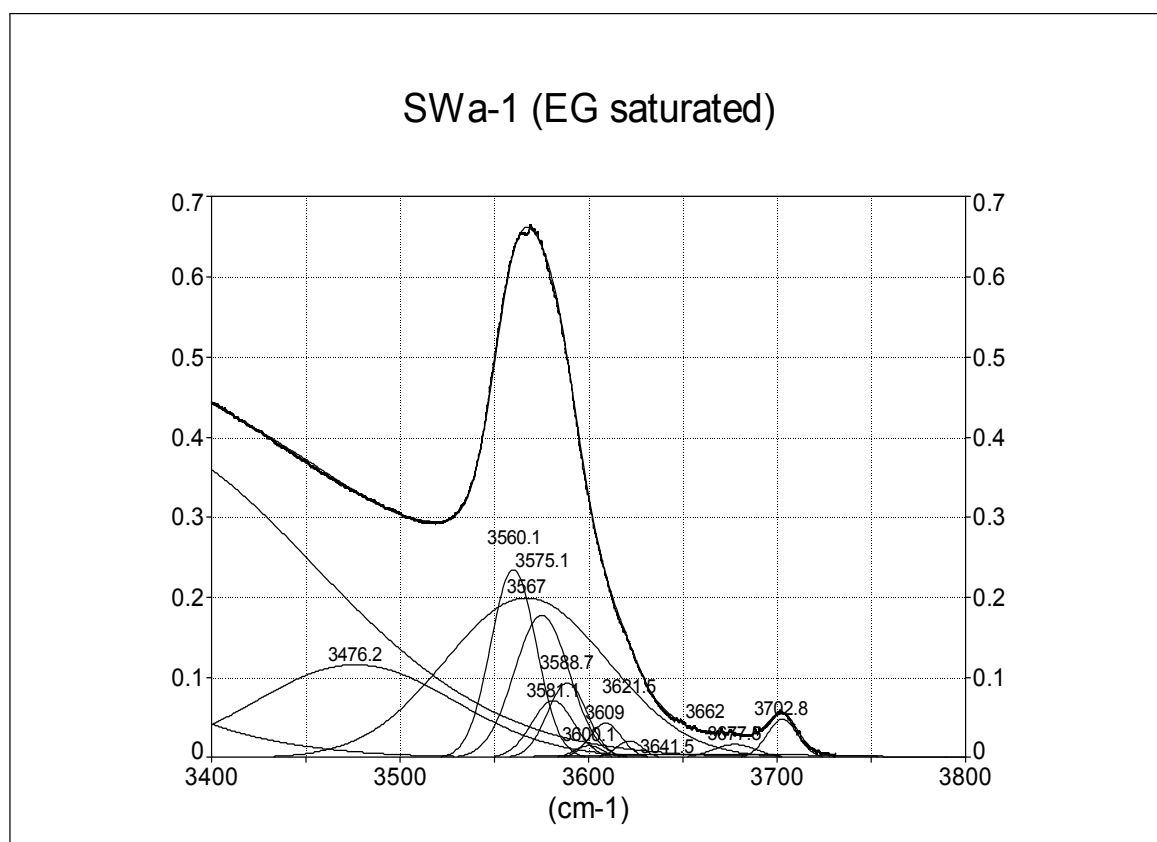
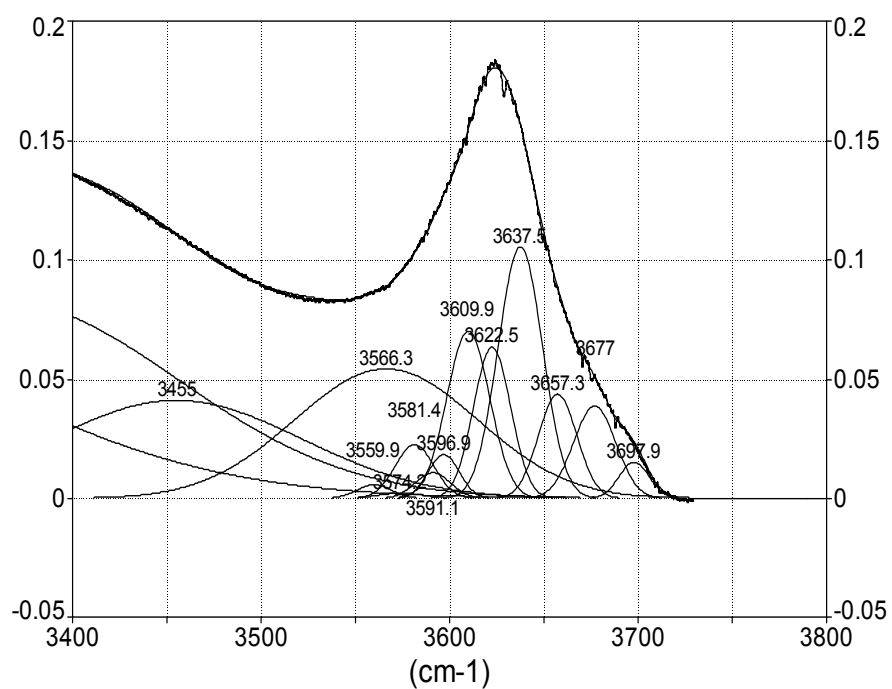


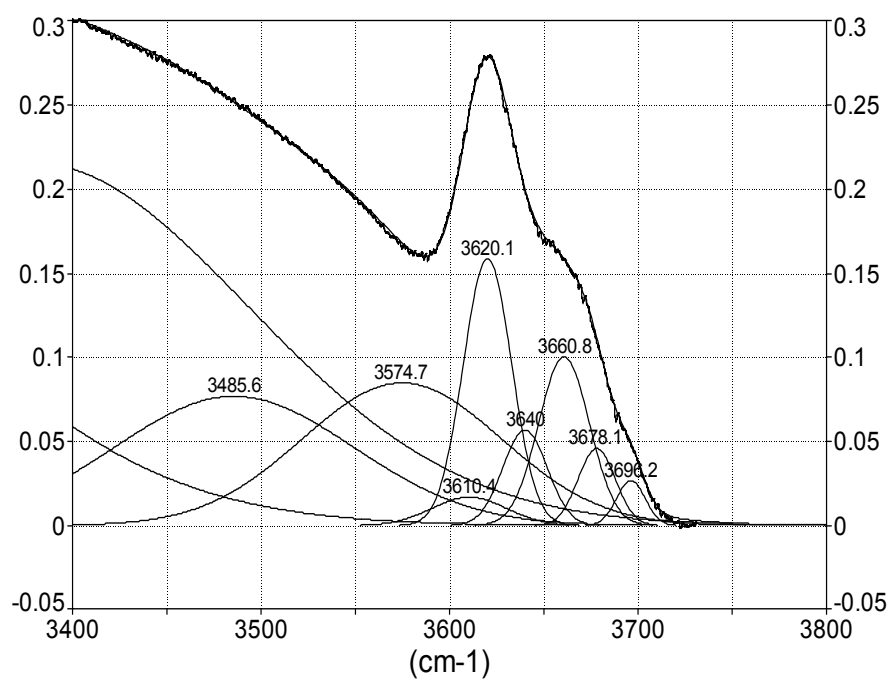
Figure 4 :



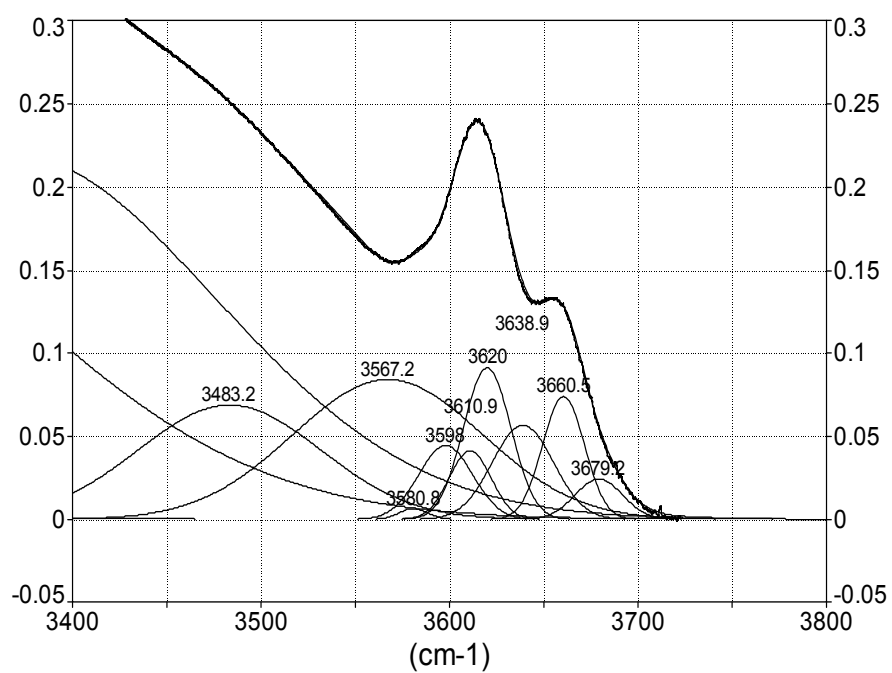
SWy-2 (EG saturated)



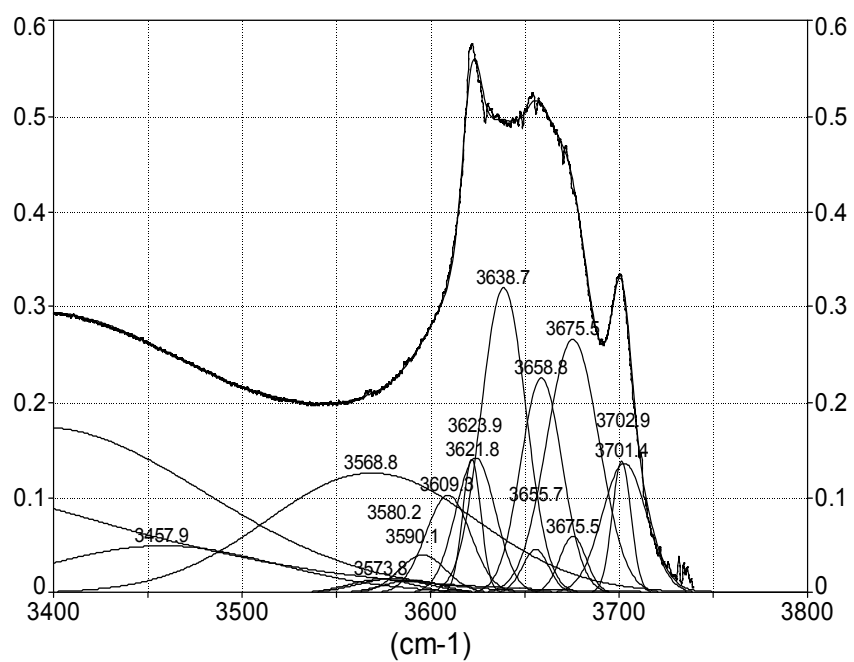
STx-1 (EG saturated)



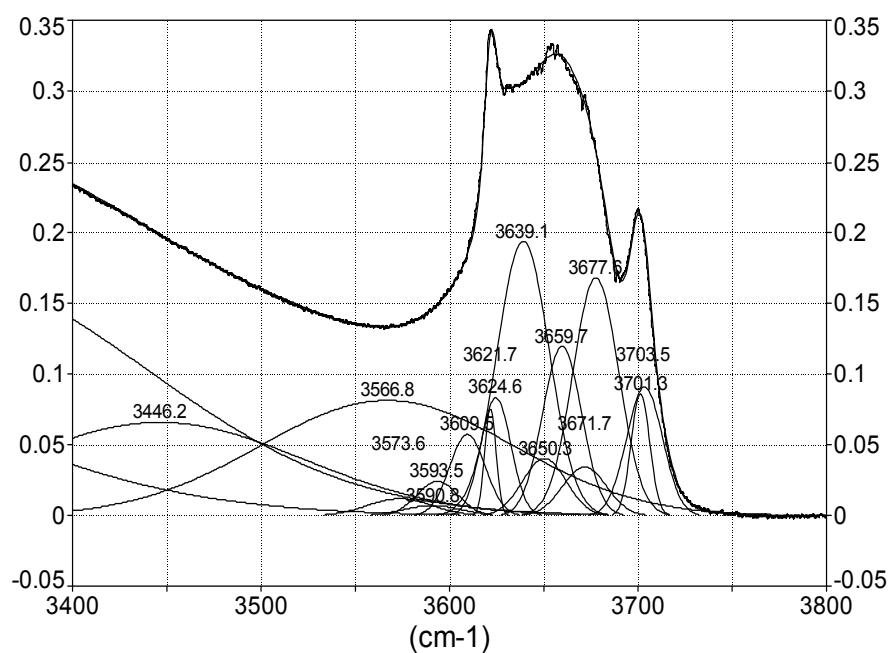
SAz-1 (EG saturated)



SbId (EG saturated)



SbCa (EG saturated)



Unter (EG saturated)

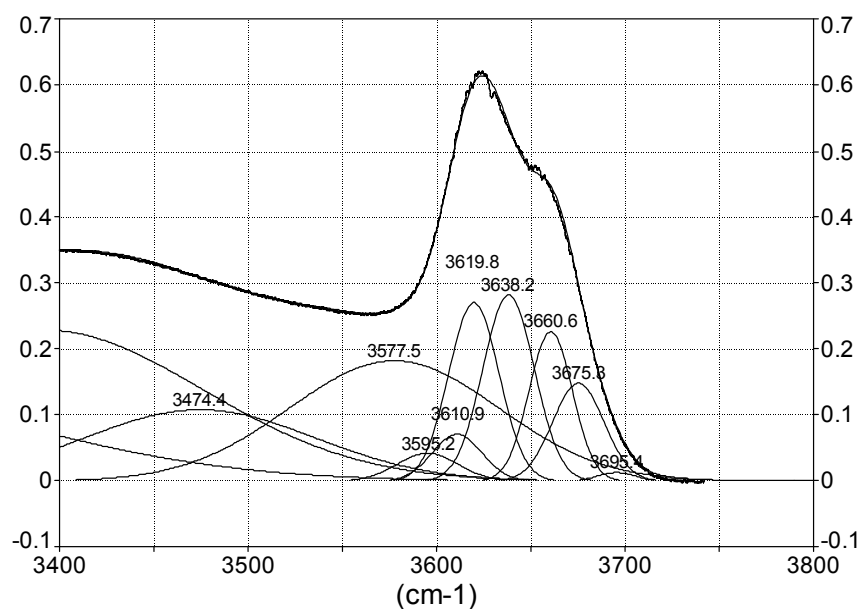
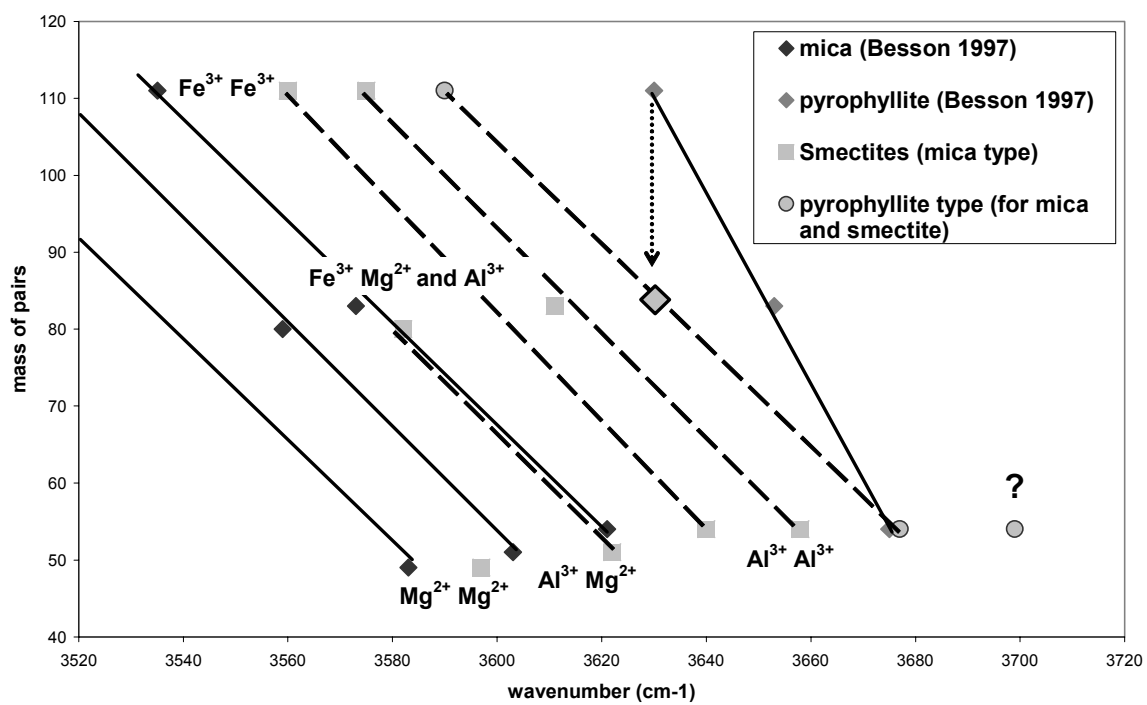


Figure 5 :



References

- Besson G. & Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I : identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*. **45**, 158-169.
- Besson G. & Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part II : The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. *Clays and Clay Minerals*. **45**, 170-183.
- Chaussidon J. & Prost R. (1967) Spectre infrarouge des vibrations de valence de l'eau absorbée par la Montmorillonite. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*. **Tome XIX, fasc. 2**, 25-38.
- Chukhrov F.V., Zvyagin B.B., Drits V.A., Gorshkov A.I., Ermilova L.P., Goilo E.A., Rudnitskaya E.S. (1978) The ferric analogue of pyrophyllite and related phases. *International Clay Conference*. 55-64.
- Coey J.M.D., Chukhrov F.V., Zvyagin B.B. (1984) Cation distribution, Mössbauer spectra, and magnetic properties of ferripyrophyllite. *Clays and Clay Minerals*. **32**, 198-204.
- Drits V.A., Dainyak L.G., Muller F., Besson G. & Manceau A. (1997) Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*. **32**, 153-179.
- Farmer V.C. (1974) The infrared spectra of minerals. *Mineralogical society monograph* 4.
- Farmer V.C. & Russell J.D. (1971) Interlayer Complexes in Layer Silicates (The Structure of Water in Lamellar Ionic Solutions) *Trans Faraday Soc.* **67**, 2737-2749.
- Fialips C.I., Huo D., Yan L., Wu J. & Stucki J.W. (2002) Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite. *American Mineralogist*. **87**, 630-641.
- Fialips C.I., Huo D., Yan L., Wu J., Stucki J.W. (2002) Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals*. **50**, 455-469.
- Frost R.L., Ruan H., Klopogge J.T., Gates W.P. (2000) Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. *Thermochimica Acta*. **346**, 63-72.
- Grauby O., Petit S., Decarreau A. Baronnet A. (1993) The beidellite-saponite series : an experimental approach. *Eur. J. Mineral.* **5**, 623-635.

Grauby O., Petit S., Decarreau A. Baronnet A. (1994) The nontronite-saponite series : an experimental approach. *Eur. J. Mineral.* **6**, 99-112.

Kohler E. (2001) Réactivité de mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium gel en présence d'un excès de fer métal. Diplôme de Recherche Technologique en Génie des Matériaux de l'Université d'Evry Val d'Essonne.

Madejova J. & Komadel P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays : infrared methods. *Clays and Clay Minerals.* **49**, 410-432.

Madejova J., Komadel P. & Cicel B. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals.* **29**, 319-326.

Manceau A., Drits V.A., Lanson B., Chateigner D., Wu J., Huo D., Gates W.P. & Stucki J.W. (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : II. Crystal chemistry of reduced Garfiel nontronite. *American Mineralogist.* **85**, 153-172.

Manceau A., Lanson B., Drits V.A., Chateigner D., Gates W.P., Wu J., Huo D. & Stucki J.W. (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist.* **85**, 133-152.

Muller F., Besson G., Manceau A., Drits V.A. (1997) Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux. *Phys Chem Minerals.* **24**, 159-166.

Pelletier M., Michot L.J., Barrès O., Humbert B., Petit S. & Robert J.L. (1999) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals.* **34**, 439-445.

Petit S., Caillaud J., Righi D., Madejova J., Elsass F., & Köster H.M. (2002) Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals.* **37**, 283-297.

Prost R. (1975) Etude de l'hydratation des argiles : interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention d'eau. Thèse de doctorat d'état ès sciences physiques présentée à l'Université Paris VI.

Robert J.L., Kodama H. (1988) Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : A single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *American Journal of Science.* **288-A**, 196-212.

Russell J.D. & Farmer V.C. (1964) Infra-red spectroscopic study of the dehydration of Montmorillonite and saponite. *Clay Min. Bull.* **5**, 443-464.

Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G., Tchoubar C. & Drits V.A. (1986) Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals.* **21**, 377-388.

Vantelon D., Pelletier M., Michot L.J., Barres O. & Thomas F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*. **36**, 369-379.

Vedder W. (1964) Corelation between infrared spectrum and chemical composition of mica. *American Mineralogist*, **49**, 736-768.

Velde B. (1978) Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite. *American Mineralogist*. **63**, 343-349.

Velde B. (1983) Infrared OH-stretch bands in potassic micas, talcs and saponites; influence of electronic configuration and site of charge compensation. *American Mineralogist*. **68**, 1169-1173.

Wiewiora A., Giresse P., Petit S. & Wilamowski A. (2001) A deep-water glauconitization process on the Ivory Coast-Ghana marginal ridge (ODP site 959): determination of Fe³⁺-rich montmorillonite in green grains. *Clays and Clay Minerals*. **6**, 540-558.

Résumé en français :

Les dispositifs de stockage envisagés pour les déchets nucléaires de haute activité font intervenir une barrière ouvragée argileuse (smectites) ainsi que des conteneurs métalliques (fer). La diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge et la microscopie électronique à transmission (pour l'analyse chimique et l'état d'oxydation du fer) permettent de déterminer l'évolution du système fer métal/smectites dans un milieu hydraté à 80°C. Le taux de déstabilisation des smectites en présence de fer métal varie de 0 à 100% en fonction des paramètres structuraux de la smectite (composition chimique, espace interfoliaire, quantité de fer octaédrique). La déstabilisation de la smectite et du fer métal génère de la magnétite ainsi qu'une phase gel à l'intérieur de laquelle cristallise une nouvelle phase argileuse très riche en fer. Cette phase montre deux degrés d'oxydation, avec un rapport fer(II)/fer(III) 20/80 (phase proche des odinites) ou 50/50 (phase proche des cronstedtites).

Mots Clés :

Fer métal, smectites, réactivité, DRX, FTIR, MET, EELS, stockage, déchets nucléaires, odinite, cronstedtite.

Résumé en anglais :

The storage of high activity nuclear wastes generally considers a metal container (iron), surrounded by an engineered argillaceous barrier (smectites). X-ray diffraction, infrared spectrometry and transmission electron microscopy used for chemical analysis and determination of the valence state of iron, make it possible to determine the evolution of the iron metal + smectite in presence of water at 80°C. The rate of detabilization of smectites varies from 0 to 100% depending on its characteristics: chemical composition, interlayer space occupancy, amount of octahedral iron. This smectite-iron metal reaction generates magnetite as well as a gel phase. Inside this gel, a new, very iron rich, 1 :1 phyllosilicate crystallises, with particles where the Fe(II)/Fe(III) ratio is 20/80 (close to odinite) or 50/50 (close to cronstedtite).